

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA  
INDUSTRIAL DE TERRASSA

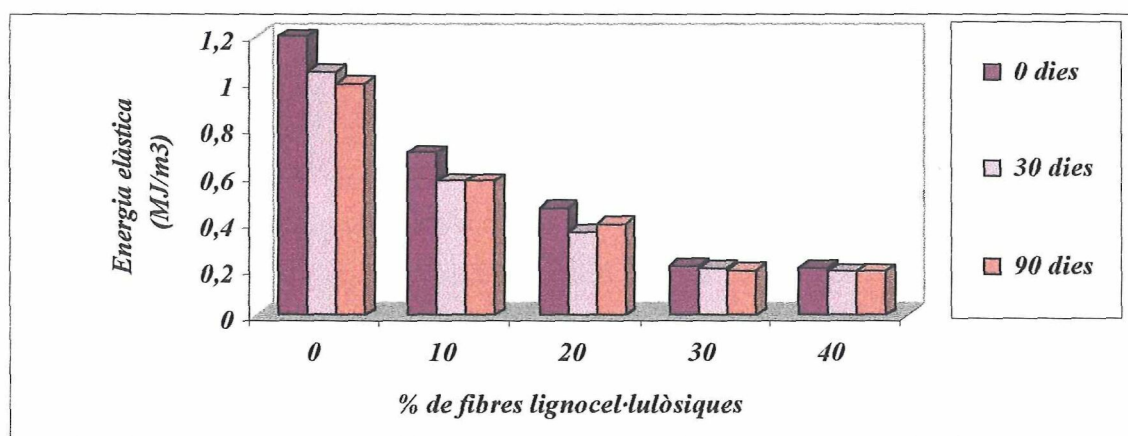
**CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL I  
MECÀNICA DE COMPÒSITS HDPE/FIBRES  
LIGNOCEL·LULÒSIQUES**

TESI DOCTORAL

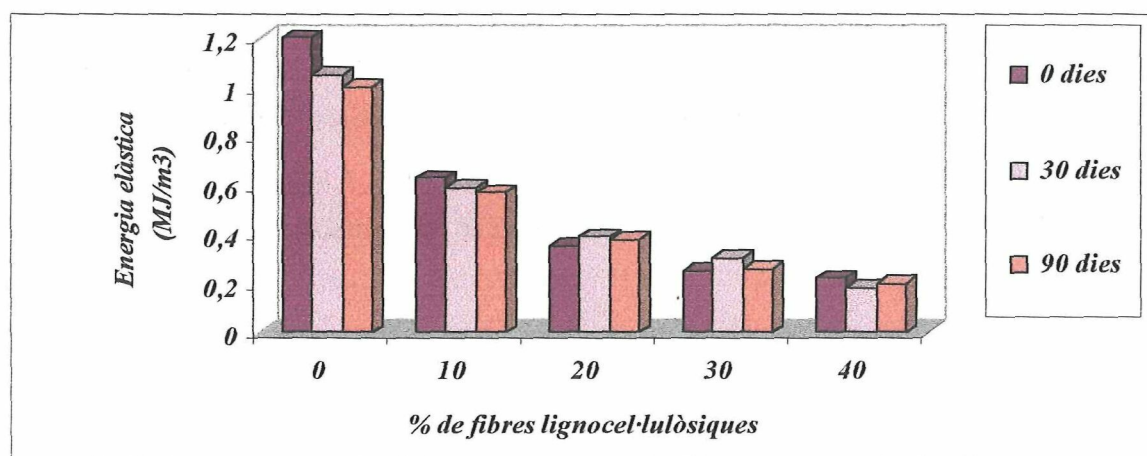
Xavier Colom Fajula

#### 4.2.1.6.- Energia elàstica

Els valors de l'energia elàstica que es mostren en les figures 4.63, 4.64 i 4.65 manifesten clarament la mateixa tendència comentada en l'apartat anterior. Aquest fet és degut al comportament flexible de l'HDPE, que permet que sigui capaç d'absorbir una gran quantitat d'energia en la zona elàstica de la corba esforç-deformació, però la presència del reforç provoca una significativa disminució de la mateixa. Ara bé, quan les mostres són tractades amb silà, la disminució de l'energia elàstica en funció del contingut de fibres lignocel·lulòsiques és molt menys acusada.

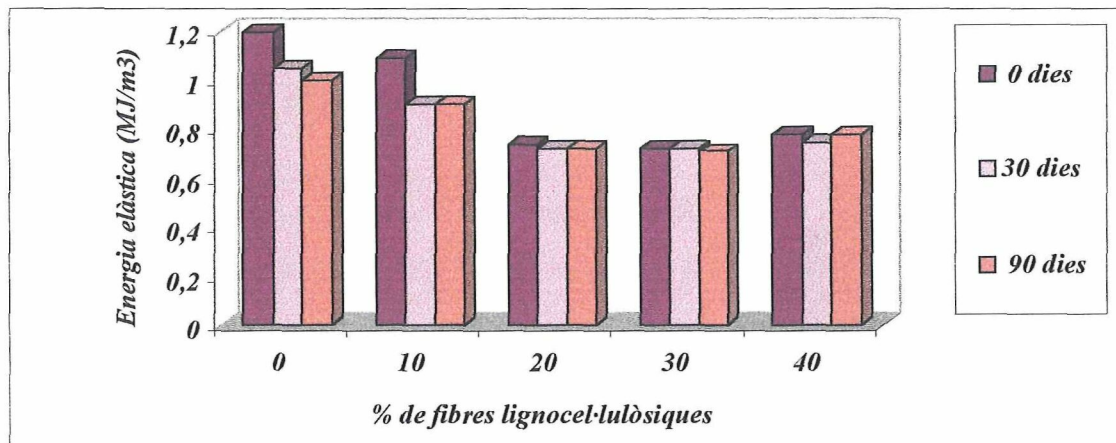


**Figura 4.63.-** Energia elàstica dels compòsits sense tractar en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques per diferents temps d'exposició a la intempèrie.



**Figura 4.64.-** Energia elàstica dels compòsits modificats amb epolè en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques per diferents temps d'exposició a la intempèrie.

Tant els compòsits sense tractar, com els modificats amb epolè presenten energies elàstiques baixes. La feble adhesivitat entre la matriu HDPE i les fibres lignocel·lulòsiques provoquen que el lliscament entre les cadenes polimèriques i les fibres lignocel·lulòsiques enfront de sol·licitacions importants sigui molt més alt que en el cas dels compòsits tractats amb silà, ja que aquest agent permet generar enllaços covalents entre ambdós components i per tant aquest lliscament es veu més restringit .



**Figura 4.65.-** Energia elàstica dels compòsits tractats amb silà A-174 en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques per diferents temps d'exposició a la intempèrie.

Tanmateix l'envelliment fa que la resiliència (energia elàstica) de l'HDPE decreixi significativament en funció del temps d'exposició. Tal com s'ha comentat anteriorment aquesta davallada de la resiliència en l'HDPE ve causada per les diferents reaccions que esdevenen i que afecten de forma considerable el seu comportament. Tots aquests fenòmens reactius disminueixen el caràcter lineal de les cadenes polimèriques amb formació de grups voluminosos, que condueixen inevitablement a una disminució de la flexibilitat del polímer que es tradueix en una disminució de la deformació elàstica i un increment de la rigidesa i fragilitat.

En el cas concret dels diferents compòsits, es manifesta una evolució particular per a cada tipus de tractament. L'envelliment afecta de forma més directa a les mostres que no han estat tractades i respecte més a les que han estat tractades amb silà. Aquesta tendència, que és la més habitual en la majoria de propietats mecàniques estudiades, es pot justificar utilitzant la mateixa premissa: el pretractament de les fibres amb silà evita

un contacte directe fibra-entorn, que permet que la degradació es manifesti de forma menys acusada i fa que la resiliència presenti una disminució menys significativament en funció del temps d'exposició.

#### **4.2.1.7.- Aspectes més significatius de la variació de les propietats mecàniques**

Com a aspectes més rellevants d'aquesta secció cal esmentar que la combinació de la matriu HDPE amb el reforç lignocel·lulòsic tractat adequadament amb silà A-174 ha donat com a resultat un compòsit de propietats úniques, i en general superiors a les que presenten els diferents component per separat, la qual cosa implica l'existència d'un efecte sinèrgic.

Els compòsits, amb reforç lignocel·lulòsic tractats amb silà, presenten una resistència a la tracció i un mòdul d'elasticitat superiors als propis de la matriu sense reforçar, degut al enllaç químic que produeix l'agent d'acoblament entre la matriu i el reforç, i també a que disminueix la capacitat d'absorció d'humitat del reforç. L'energia de deformació a trencament disminueix considerablement en els compòsits comparativament als valors obtinguts de la pròpia matriu, degut bàsicament a la rigidesa de les fibres de reforç, que no estan suficientment adherides dins la matriu (compòsits modificats amb maleat d'etil com compòsits sense modificar). Quan la unió és ferma, cas dels compòsits tractats amb silà A-174, la davallada de l'energia de deformació a trencament no és tant significativa, ja que aquesta unió possibilita una bona transmissió d'esforços des de la matriu al reforç, transmissió d'esforços que es manifesta clarament en les microfotografies de l'apartat 4.1.4.

La resistència a la tracció de les mostres sense tractar disminueix significativament en funció del temps d'exposició, i aquesta davallada és tant més acusada com més alt és el % de fibres lignocel·lulòsiques que porta la mostra.

El tractament de les fibres amb silà millora la unió fibra-matriu i impedeix un contacte directe fibra-entorn, fet que evita que la degradació i per tant la disminució de les propietats mecàniques sigui massa important. La modificació de la matriu amb epolè no



conduïx a tan bons resultats com el tractament amb silà, ja que la pròpia naturalesa hidrofílica, una vegada s'ha hidratat el maleat d'etil formant el corresponent grup carboxílic, fa que la matriu sigui més sensible a l'absorció d'aigua disminuint notablement les interaccions i l'adhesivitat entre ambdós components.

La disminució de les diferents propietats mecàniques en funció del temps d'exposició és originada bàsicament per una degradació progressiva de l'estructura del compòsit degut al caràcter hidrofílic de les fibres lignocelul·lòsiques. Per tant, aquesta degradació es manifestarà majoritàriament en aquells compòsits sense tractar, i de forma menys rellevant quan les fibres han estat prèviament tractades amb silà A-174.

Així mateix la matriu HDPE, degut al seu caràcter hidròfob, en la majoria de propietats mecàniques estudiades presenta millor comportament davant l'envelliment que els propis compòsits (excepte en algunes propietats quan s'han tractat els reforços lignocel·lulòsics amb silà).

#### **4.2.2.- Canvis estructurals dels components dels compòsits mesurats mitjançant FT-ir**

##### **4.2.2.1.- Canvis microestructurals en el reforç lignocel·lulòsic**

###### **4.2.2.1.1.- Assignació i descripció de les bandes involucrades en la degradació de les fibres lignocel·lulòsiques**

Les diferents bandes que s'han utilitzat per fer el seguiment de la degradació del reforç lignocel·lulòsic es descriuen amb detall per poder intrerpretar millor la seva evolució. S'han estudiat les bandes pròpies de l'empremta dactilar, ubicades dins l'espectre d'infraroig entre  $1800$  i  $400\text{ cm}^{-1}$ , ja que treballs precedents han demostrat que aquesta zona és la que permet definir millor les bandes característiques de qualsevol espècie química utilitzant com a suport KBr.

**Taula 4.9.- Es mostren les bandes característiques utilitzades en el seguiment de l'evolució de la degradació del reforç lignocel·lulòsic.**

BANDA	DESCRIPCIÓ
1740 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a les hemicel·luloses amb un alt contingut de xilans acídics acetilats (20-35% del total de la fusta) (Kollmann i Coré, 1968). Possiblement també hi ha una contribució important de les cetones ( $\alpha$ -aril cetones) de la lignina.
1640 cm <sup>-1</sup>	Es tracta d'una banda ample, deguda als OH que apareix com a conseqüència de l'absorció d'aigua.  A 1660 cm <sup>-1</sup> es troben les vibracions de carbonil alifàtic de les $\alpha$ -cetones d'anells aromàtics de la lignina (Hergert, 1960; Zakis, 1994).
1595 cm <sup>-1</sup>	Bandes generades per el nuclis guayacoil de la lignina amb insaturacions no conjugades, possiblement amb carbonil en la posició $\alpha$ . Aquesta banda també està fortament associada a les vibracions de l'enllaç C <sub>aromatic</sub> -O-CH <sub>3</sub> (Evans, 1991 ; Sarkanen <i>et al.</i> , 1967a, 1967b, 1967c).
1507 cm <sup>-1</sup>	Banda que s'assigna a vibracions esqueletals aromàtiques , acoblades amb vibracions de deformació en el pla del C-H, però a diferència de la banda de 1595 no està associada amb el carbonil en posició $\alpha$ (Hergert, 1960; Evans, 1991; Zakis, 1994; Sarkanen, <i>et al.</i> , 1967a, 19767b, 1967c). Banda característica de la lignina
1426 cm <sup>-1</sup>	Banda deguda a la deformació del CH <sub>2</sub> per scissoring de la cel·lulosa, característica de la cristal·linitat. Es intensa en la cel·lulosa I i davalla en intensitat al convertir-se en cel·lulosa II., aquesta banda es presenta principalment a 1425 en la cel·lulosa III, a 1429 en la cel·lulosa I i a 1420 en la cel·lulosa amorfa (Nelson i O'Connor, 1964; Kondo i Sawatari, 1987).

1386 cm <sup>-1</sup>	Aquesta banda és deguda a pertorbacions vibracionals sensibles als canvis conformacionals gauche o trans de l'oxigen de l'enllaç glucosídic (Miyake, 1959) i ja ha estat amplament comentada en l'apartat 4.1.2.3.
1378 cm <sup>-1</sup>	Flexió del C-H amb la mateixa intensitat tant en la cel·lulosa I com en la II (O'Connor, 1972, Nelson <i>et al.</i> , 1964) el mateix tipus de vibració també el podem trobar en la lignina, però en aquest cas es desplaça a nombres d'ona més alts (Hergert, 1960).
1332 cm <sup>-1</sup>	Aquesta banda que s'assigna a vibracions de flexió en el pla del grup OH tant de la cel·lulosa I com de la cel·lulosa II (O'Connor, 1972), també ha estat amplament comentada l'apartat 4.1.2.5.
1247 cm <sup>-1</sup>	És una banda formada per dues, o tres vibracions de diferent naturalesa: vibració de tensió d'un aril éter (Hergert, 1960), vibració de flexió en el pla de l'enllaç O-H de les hemicel·luloses (O'Connor, 1972) i també la vibració del O-H en l'anell aromàtic (Sarkanen <i>et al.</i> , 1967a i 1967c).
1162 cm <sup>-1</sup>	<p>Banda deguda a la vibració de tensió asimètrica del pont C-O-C de la cel·lulosa. La cel·lulosa I presenta aquesta banda a 1163 cm<sup>-1</sup> i aquesta banda es desplaça a 1156 cm<sup>-1</sup> en la cel·lulosa II i la cel·lulosa amorfa (Nelson i O'Connor 1964; Blackwell, 1987).</p> <p>Segons Hurtubise i Krässig, (1972) aquesta banda és més apropiada que la de 1429 cm<sup>-1</sup> per seguir la cristal·linitat, ja que considera que aquesta banda cristal·lina de la cel·lulosa, decreix més ràpidament en les fibres lignocel·lulòsiques que en les fibres cel·lulòsiques pures (cotó).</p>
1055 cm <sup>-1</sup>	Aquesta banda s'assigna a la vibració de tensió C-O de la cel·lulosa I (Brandrup i Immergut, 1988; Nelson i O'Connor, 1964). Amb tota probabilitat la intensitat d'aquesta banda està influenciada per altres grups que també presenten vibració en aquesta zona de l'espectre. Aquesta banda és la que s'ha utilitzat com a banda de referència per obtenir les



	absorbàncies reduïdes.
897 cm <sup>-1</sup>	<p>Aquesta banda està relacionada amb vibracions que impliquen al C<sub>1</sub> i als altres quatre àtoms lligats a aquest en la cel·lulosa I. Es tracta d'una vibració asimètrica fora del pla de l'anell d'anhidroglucosa. (Nelson i O'Connor, 1964; Blackwell, 1987).</p> <p>Aquesta és una banda amorfa, ja que augmenta al disminuir el grau de cristal·linitat de la cel·lulosa; per tant és vàlid utilitzar-la per fer el seguiment de la cristal·linitat mitjançant l'índex de cristal·linitat que la relaciona amb una banda cristal·lina (O'Connor et al. 1957, 1958; Ferrús i Pagès, 1977).</p>
832 cm <sup>-1</sup>	<p>Banda deguda a les deformacions C-H fora del pla els anells aromàtics 1,3,4,5- substituïts associats a l'anell siringuil (Evans, 1991). Tot i que aquesta banda també es pot assignar a la vibració dels dos hidrògens adjacents de l'anell aromàtic de l'alcohol sinapil de la lignina (Pearl, 1959).</p>

#### 4.2.2.1.2.- Obtenció dels espectres de les fibres lignocel·lulòsiques degradades

Els diferents espectres de les fibres lignocel·lulòsiques degradades, que constitueixen el component reforç dels diferents composts que s'han analitzat, s'han obtingut a partir de la subtracció espectral, tal i com es defineix en les següents etapes:

- S'agafen els espectres corresponents a la matriu poliolefínica amb diferents graus de degradació i es multipliquen per la fracció que els hi correspon, en funció del percentatge de reforç que presenti el compost.
- Es fa una subtracció espectral entre cada un dels espectres dels diferents materials composts i l'espectre de la matriu poliolefínica degradada, obtingut segons el procediment de l'etapa anterior.



A partir d'aquestes dues etapes s'obté un nou espectre que correspon al de les fibres lignocel·lulòsiques degradades i que es divideixen factorialment en tres categories:

- Fibres lignocel·lulòsiques degradades sense tractar.
- Fibres lignocel·lulòsiques degradades on la matriu ha estat modificada amb maleat d'etil.
- Fibres lignocel·lulòsiques degradades tractades prèviament amb silà A-174.

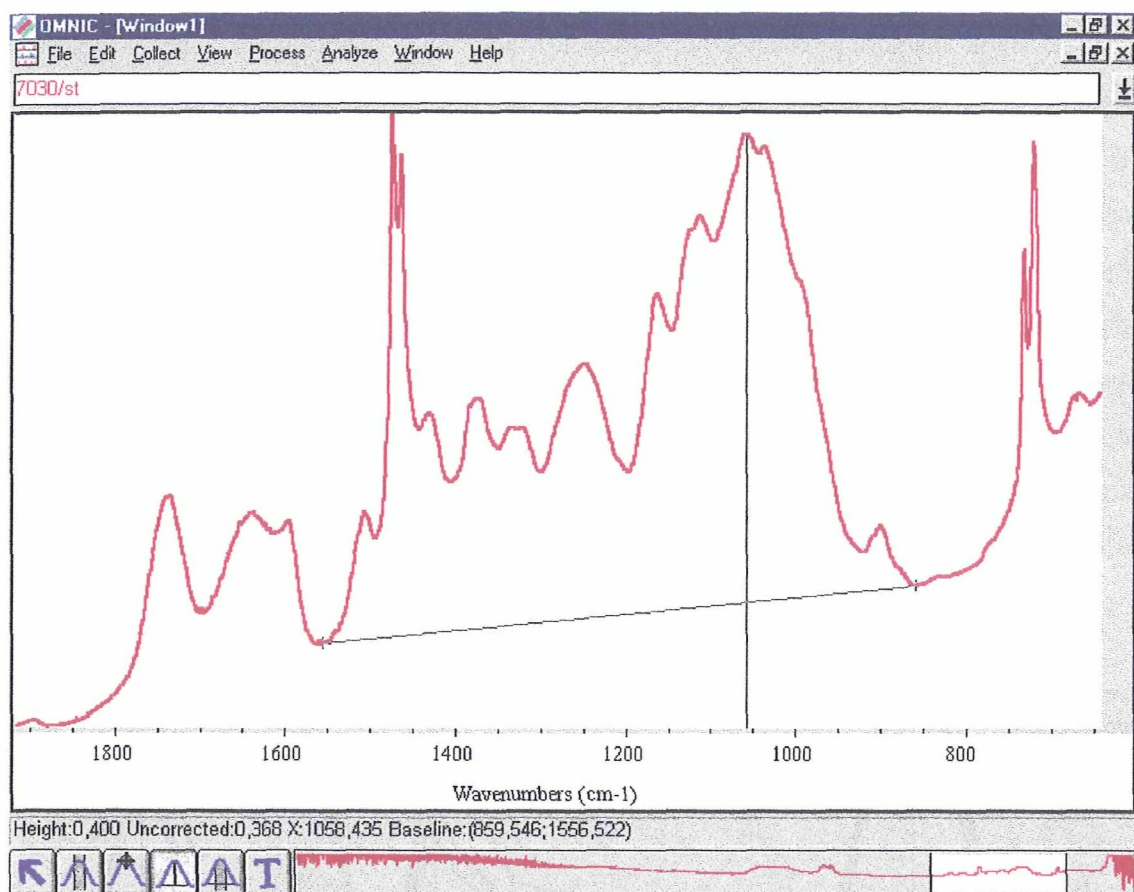
#### 4.2.2.1.3.- Anàlisi dels canvis espectrals de les fibres lignocel·lulòsiques

Tot i que s'han analitzat la pràctica totalitat dels pics que apareixen en els espectres de les fibres lignocel·lulòsiques degradades, s'han estudiat bàsicament els canvis espectrals més significatius que trobem dins l'empremta dactilar.

El seguiment de les bandes i la seva evolució (creixement, decreixement o invariabilitat), s'ha dut a terme mitjançant la subtracció espectral i la mesura de les bandes d'evolució positiva i les que experimenten un decreixement es denominen bandes d'evolució negativa.

Degut a la complexitat composicional de les fibres lignocel·lulòsiques, és tan difícil l'assignació de freqüències característiques com fer l'anàlisi de l'evolució d'algunes bandes. Moltes bandes assignades a un grup determinat generalment inclouen de forma superposada vibracions d'altres grups dels altres components de la pròpia lignocel·lulosa; per tant, el problema sorgeix quan es té que relacionar l'evolució d'una banda amb un grup característic de la mateixa.

La tècnica de l'absorbància reduïda, que ja s'ha aplicat en altres apartats i que està amplament referenciada (Pagès *et al.*, 1996 i Romeu *et al.*, 1997), permet fer estudis comparatius molt més exhaustius del procés d'envelliment. En aquest cas la localització d'una banda invariable ha estat difícil i s'ha considerat la banda localitzada a  $1050\text{ cm}^{-1}$  com la més idònea. L'absorbància de cada una de les bandes estudiades, així com la corresponent a la banda de referència, s'obté a partir de definir una línia de base pròpia entre dos valors fixos assignats a la banda, tal i com pot observar-se en la figura adjunta.



**Figura 4.66.-** Obtenció de la línia de base pròpia per a l'estudi de cada banda compresa entre dos valors fixos.

Cal comentar que algunes bandes estudiades en la degradació del component lignocel·lulòsic han estat prèviament comentades en la secció 4.1.2. Aquest fet es deu a que una mateixa banda pot evolucionar tant per les pertorbacions externes provocades per efectes de la degradació com per la pròpia interacció entre components. Aquest fet serà referenciat i comentat de forma adient per tal de diferenciar clarament els dos efectes.

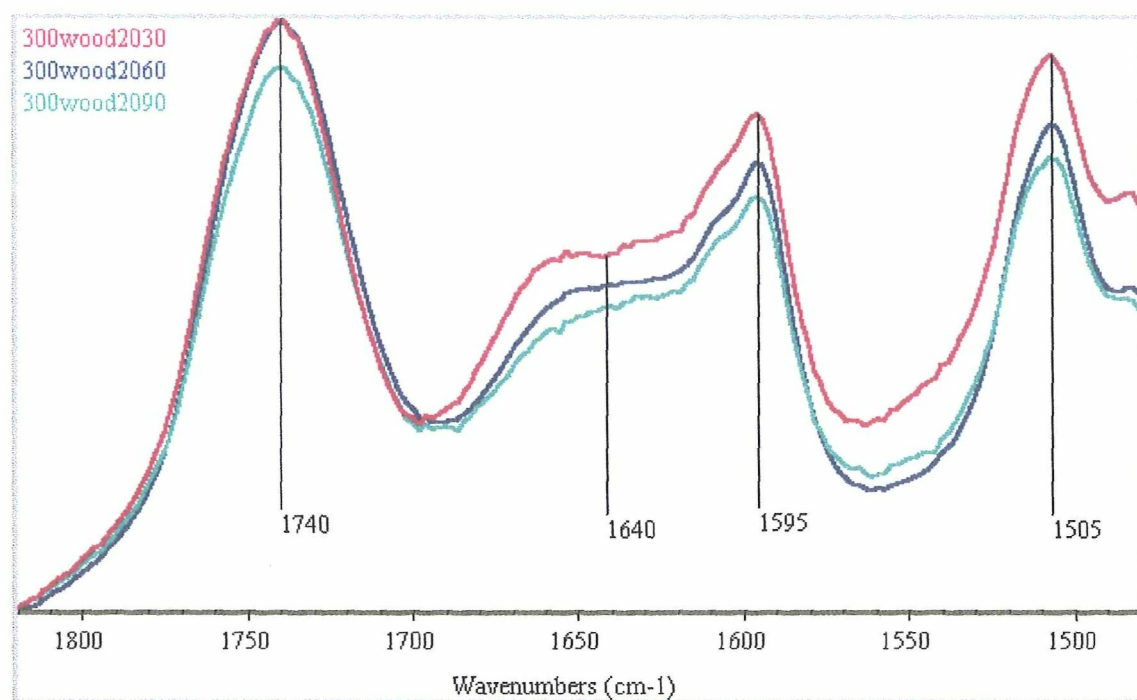
#### 4.2.2.1.3.1- Canvis espectrals de les fibres lignocel·lulòsiques sense tractar

Per analitzar els canvis espectrals de les fibres lignocel·lulòsiques sense tractar s'utilitzen diferents espectres on es mostren les bandes més significatives que s'estudien en cada apartat.

En les figures 4.67, 4.68, 4.69, 4.70, 4.71 i 4.72 s'observen diferents espectres de les fibres lignocel·lulòsiques sense tractar per dos percentatge de fibres lignocel·lulòsiques (20 i 30%), on la variable és el temps d'exposició.

- Anàlisi de la banda de 1740  $\text{cm}^{-1}$

Aquesta banda, pròpia de vibracions del carbonil del grup acetil (O'Connor, 1972; Kollman i Coré, 1968), evoluciona de forma lleugerament creixent en funció del temps d'exposició i és pràcticament independent del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques que presenta aquest compòsit. Aquesta evolució, lleugerament creixent, s'ha generat degut a la formació de lactones i principalment cetoglucoses, originades com a productes de degradació tant de les cel·luloses, hemicel·luloses com la pròpia lignina. (Phillips *et al.*, 1993 i Destiné *et al.*, 1996).



**Figura 4.67.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques sense tractar degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 20%

- Anàlisi de la banda de 1640  $\text{cm}^{-1}$

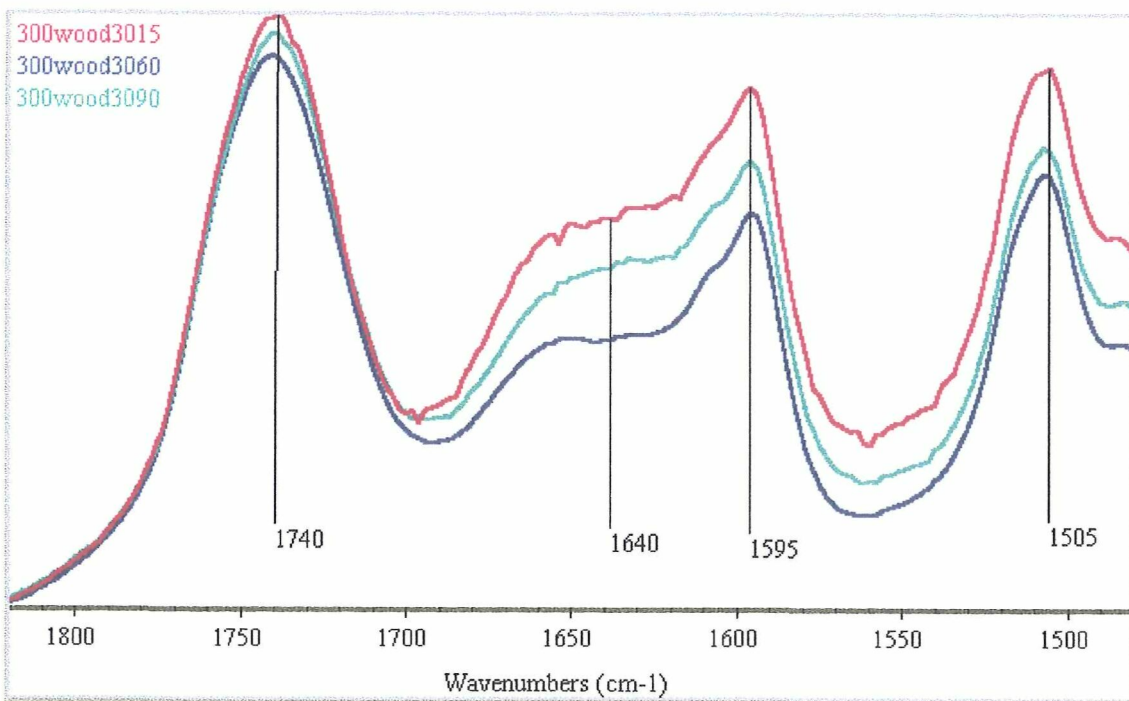
Tal com s'observa en les figures 4.67 i 4.68 es tracta d'una banda ampla que va des de 1660  $\text{cm}^{-1}$  fins a 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Tal com s'ha comentat prèviament, aquesta banda segueix



una evolució, en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques, lleugerament creixent per a un temps d'exposició constant, però per altre banda té lloc un creixement significatiu quan els períodes d'exposició a la intempèrie son més llargs (figura 4.90). Aquesta banda s'assigna als grups OH i apareix com a conseqüència de l'absorció d'aigua degut al caràcter hidròfil de les fibres lignocel·lulòsiques (Sapieha *et al.*; 1992)

Tal com mostren els espectres corresponents, els compòsits sense tractar pateixen un augment d'absorció d'humitat principalment per l'efecte del temps d'exposició i de forma molt menys significativa per l'increment del percentatge de reforç fibrós.

- Anàlisi de la banda de  $1595\text{ cm}^{-1}$



**Figura 4.68.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques sense tractar degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.

L'aspecte més interessant en l'anàlisi d'aquesta banda característica de la lignina és la clara tendència decreixent que presenta a mesura que augmenta el temps d'envelliment. Aquest fet es pot interpretar com la progressiva desaparició de grups metoxi fortament associats a l'enllaç C-O-CH<sub>3</sub> (nuclis guayacoil de la lignina).

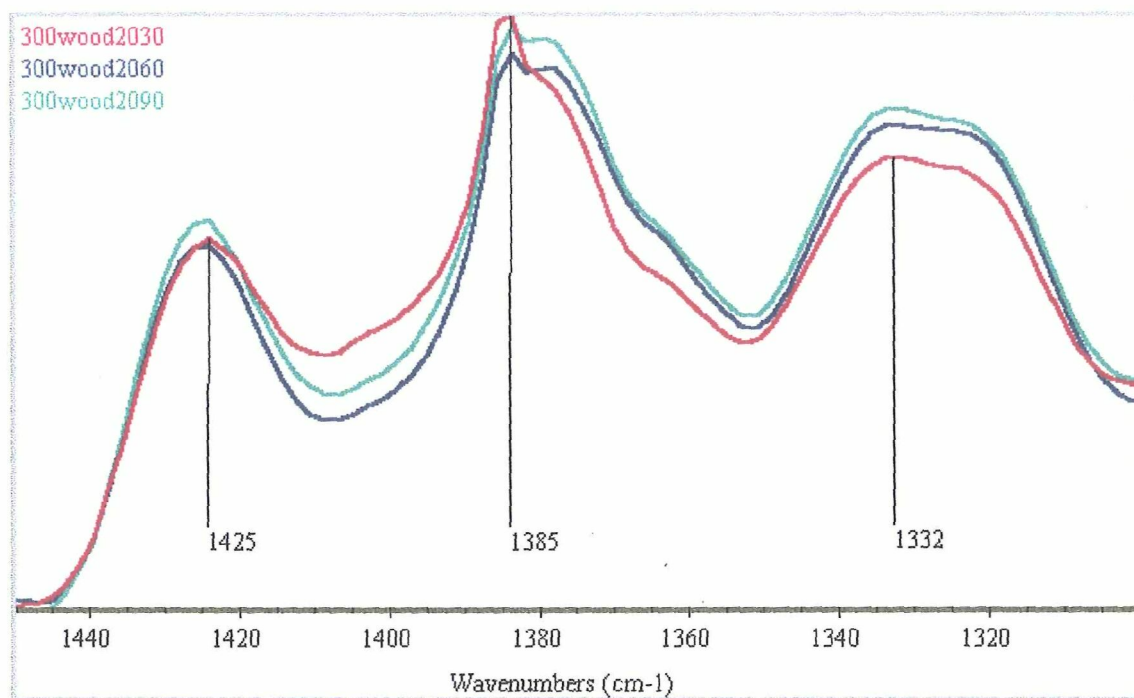


- Anàlisi de la banda de  $1425\text{ cm}^{-1}$

L'absorbància reduïda d'aquesta banda, tot i ésser característica de la cristallinitat, és invariant i no evoluciona ni es veu modificada per els efectes d'exposició a condicions climàtiques dràstiques. Aquest fet és degut a que les condicions d'exposició no són suficientment severes per arribar a trencar les cadenes de la cel·lulosa i per tant modificar el contingut de metilens. Treballs precedents (Buj, 1998) demostren que l'exposició de les mateixes fibres lignocel·lulòsiques en cambra UV-vis poden arribar a trencar les cadenes de la cel·lulosa i per tant sí que modifiquen el contingut de metilens presents.

- Anàlisi de la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$

Aquesta banda és altament significativa ja que tant apareix i evoluciona degut a la presència de pertorbacions en l'entorn de les fibres lignocel·lulòsiques creades per la matriu HDPE, com evoluciona degut als propis fenòmens d'exposició a condicions climàtiques dràstiques.



**Figura 4.69.- Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques sense tractar degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 20%**

En els espectres que es mostren en les figures 4.69 i 4.70 s'observa com la banda apareix al principi del procés de degradació i que l'evolució és lleugerament creixent, tot i això al ésser una banda que apareix degut a canvis conformationals de l'enllaç glucosídic de l'esquelet cel·lulòsic no es descarta la possibilitat d'una evolució al·leatòria en algunes etapes del procés de degradació.

Les absorbàncies reduïdes obtingudes agafant com a banda de referència  $1055\text{ cm}^{-1}$  posen de manifest el comportament abans esmentat.

- Anàlisi de la banda de  $1377\text{ cm}^{-1}$

Aquesta banda, que és característica tant de les fibres lignocel·lulòsiques com de l'HDPE, està directament relacionada amb la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$  i per tant la seva evolució vindrà totalment condicionada per la pròpia evolució de la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$ .

Les absorbàncies reduïdes d'aquesta banda mostren una evolució molt poc definida que es podria considerar com a banda invariant. Segons alguns autors (Koenig, 1982; Painter *et al.*, 1977) aquesta banda apareix com a resultat de la formació de ramificacions curtes o bé per la presència de grup terminal metil, aquesta consideració permet corroborar el resultat obtingut de la banda  $1425\text{ cm}^{-1}$ , on es comentava la involució del grup metil en el procés de degradació.

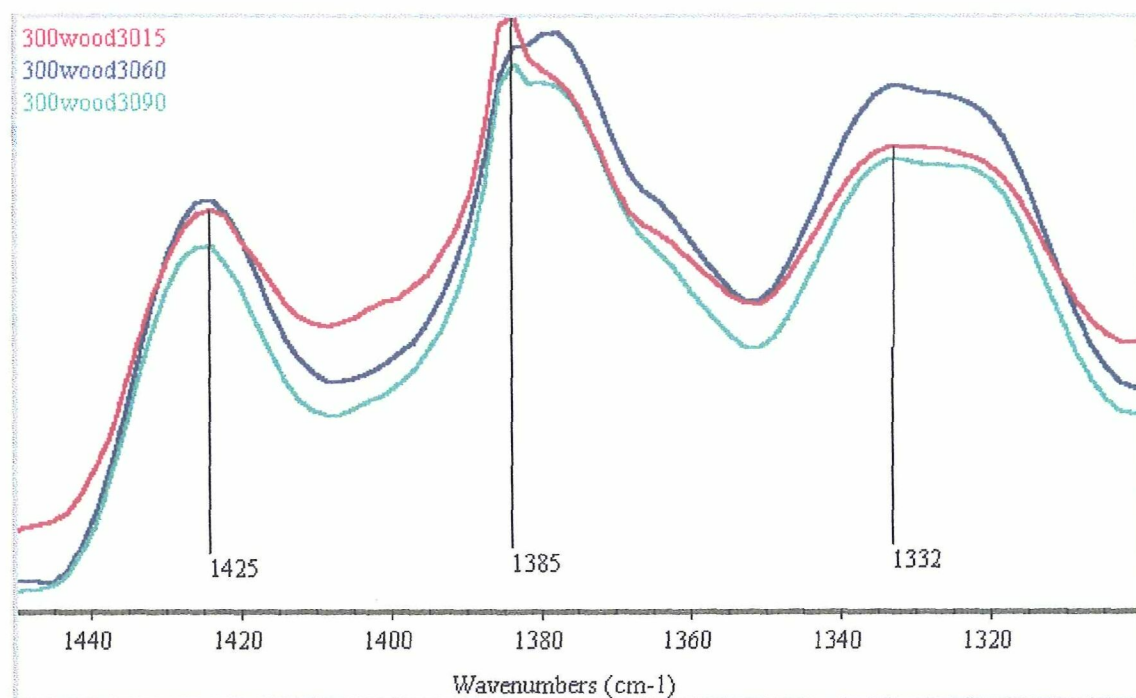
- Anàlisi de la banda de  $1332\text{ cm}^{-1}$

Tal com s'ha comentat anteriorment, aquesta banda s'origina per la vibració de flexió del OH en el pla tan de la cel·lulosa I com de la cel·lulosa II. A causa del procés de degradació del component cel·lulòsic hi ha una davallada de la intensitat reduïda, com a conseqüència de la formació del cetosucres i d'aldehids que s'oxiden a àcid carboxílic (Buj, 1998), per tant aquesta és una banda que decreix en funció del temps d'exposició i es considera d'evolució negativa.

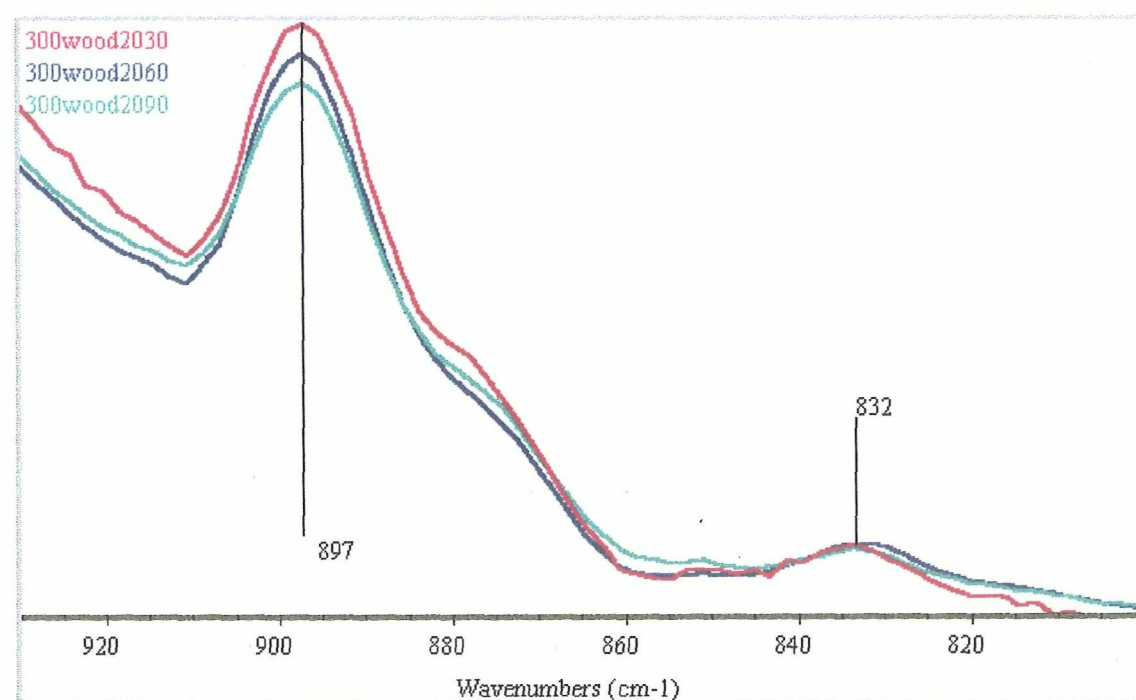
- Anàlisi de la banda de  $897\text{ cm}^{-1}$

És una banda d'evolució positiva, on l'absorbància reduïda augmenta en funció del temps d'exposició dels compòsits a la intempèrie. Aquesta banda és la que caracteritza el grau d'amorfitat de la cel·lulosa i per tant és lògic que augmenti. Cal considerar que

aquestes mostres sense tractar són fàcilment accessibles sent l'atac a la zona amorfa més fàcil.

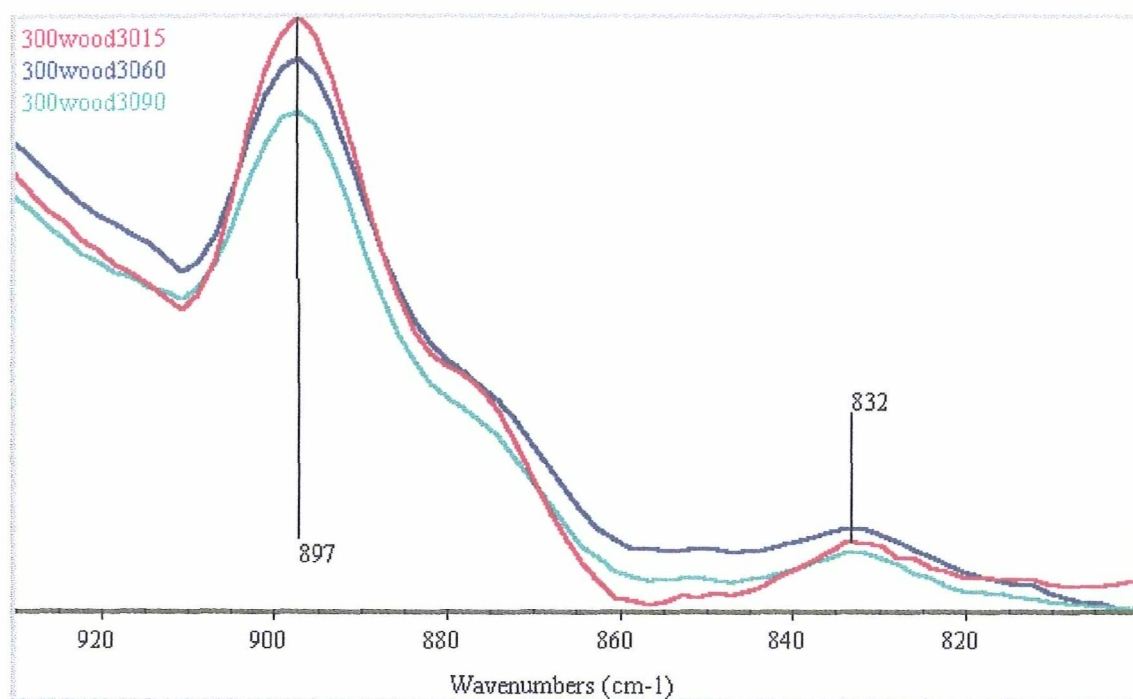


**Figura 4.70.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques sense tractar degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.



**Figura 4.71.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques sense tractar degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 20%.





**Figura 4.72.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques sense tractar degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.

- Anàlisi de la banda de  $832\text{cm}^{-1}$

Es una banda de difícil seguiment degut a la seva escassa intensitat, de totes maneres cal considerar-la com a banda d'evolució negativa, ja va perdent intensitat en funció del temps d'exposició. Aquesta banda que s'assigna a la vibració dels dos hidrògens adjacents de l'anell aromàtic de l'alcohol sinapil de la lignina (Pearl, 1959), disminueix possiblement degut a la formació de grups cromòfors que involucren aquests anells aromàtics (Buj, 1998).

#### 4.2.2.1.3.2.- Canvis espectrals de les fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolè

En les figures 4.73, 4.74, 4.75, 4.76, 4.77 i 4.78 s'observen diferents espectres, dins les corresponents zones espectrals, de les fibres lignocel·lulòsiques modificades amb epolè (maleat d'etil), degradades durant diferents períodes d'exposició fins a un màxim de 90 dies, i amb diferents percentatges de reforç fibrós. Amb aquests espectres es posa de

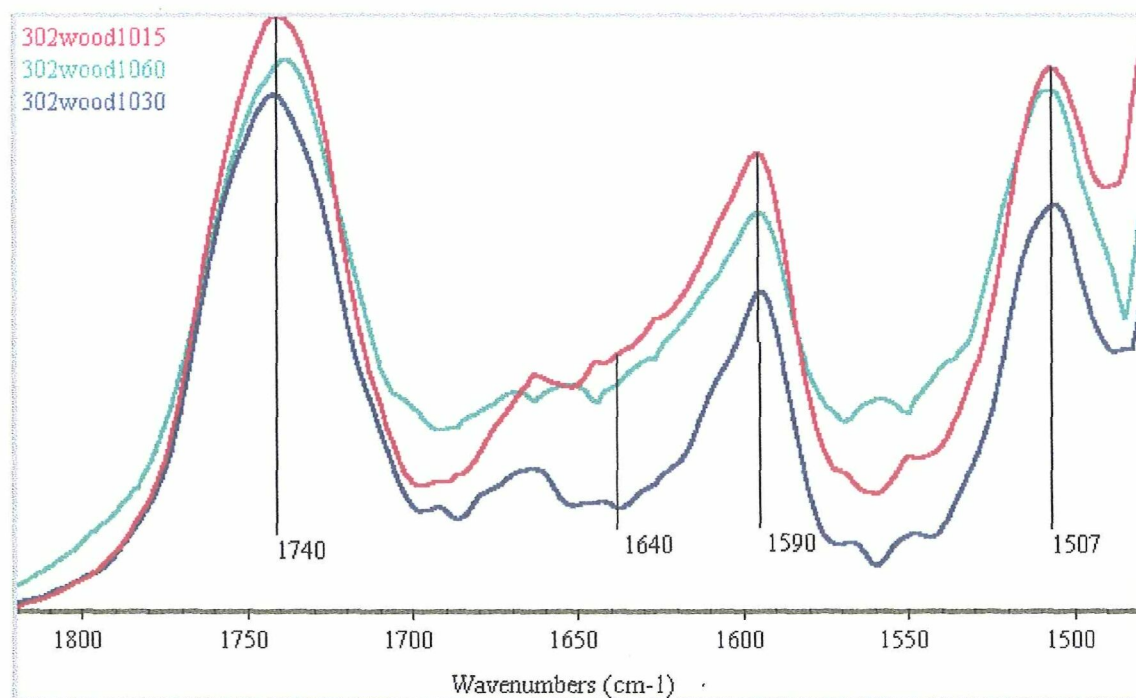


manifest l'evolució de les bandes més significatives que es veuen modificades en funció del temps d'exposició.

Les bandes que s'han analitzat són les mateixes que s'han estudiat en l'apartat anterior, fet que permet fer un estudi comparatiu molt més estricte.

- Anàlisi de la banda de  $1740\text{ cm}^{-1}$

Banda que evoluciona de forma creixent tant en funció del temps d'exposició com en funció del percentatge de reforç fibrós. La tendència que segueix aquesta banda és semblant a la mostrada per les mostres de compost que no han estat tractades, ara bé el creixement és lleugerament superior en aquest cas. Aquesta diferència pot ser deguda a la presència del maleat en la matriu poliolefínica que provoca una adsorció superior d'humitat, incrementant l'efecte degradatiu i la formació de lactones i altres productes de degradació prèviament comentats.



**Figura 4.73.- Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolè i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 10%.**

- Anàlisi de la banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$

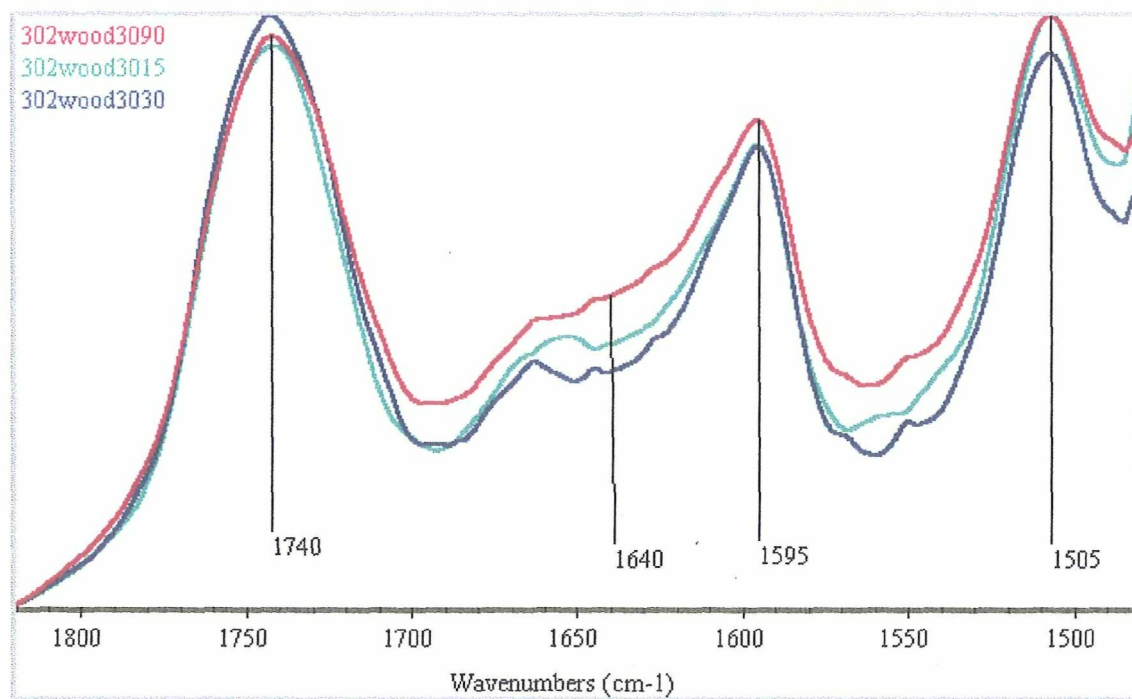
Aquesta banda, a diferència dels compòsits sense tractar, i tal com es mostra en la figura 4.74 presenta un feble creixement degut a la presència del maleat, ja que al ésser una

banda característica d'absorció d'humitat es veu altament influenciada per la presència del component anhidre que modifica el contingut d'aigua dins el reforç lignocel·lulòsic.

Aquest fet provoca que l'epolè no pugui protegir suficientment al compòsit enfront les condicions climàtiques adverses on el contingut d'humitat és elevat. La pròpia naturalesa hidrofílica fa que aquesta matriu sigui molt més sensible a l'absorció d'aigua, disminuint la força d'unió en la mateixa interfase. Fet que es veu reflectit en la pèrdua de resistència a la tracció en funció del temps d'exposició (apartat 4.2.1.1).

- Anàlisi de la banda de  $1595\text{ cm}^{-1}$

Les absorbàncies reduïdes d'aquesta banda indiquen una evolució clarament negativa, ja que la tendència és a decreïxer en funció del temps d'exposició. Aquesta tendència és molt semblant en el dos percentatges de reforç fibrós estudiats, tot i que la disminució no és tan acusada quan el percentatge és del 30%. Al igual que en el cas de compòsits sense tractar, aquest decreixement es pot interpretar com la progressiva desaparició de grups metoxi fortament associats a l'enllaç  $\text{C-O-CH}_3$  (nuclis guayacoil de la lignina).



**Figura 4.74.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolè i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.

- Anàlisi de la banda de  $1505\text{ cm}^{-1}$

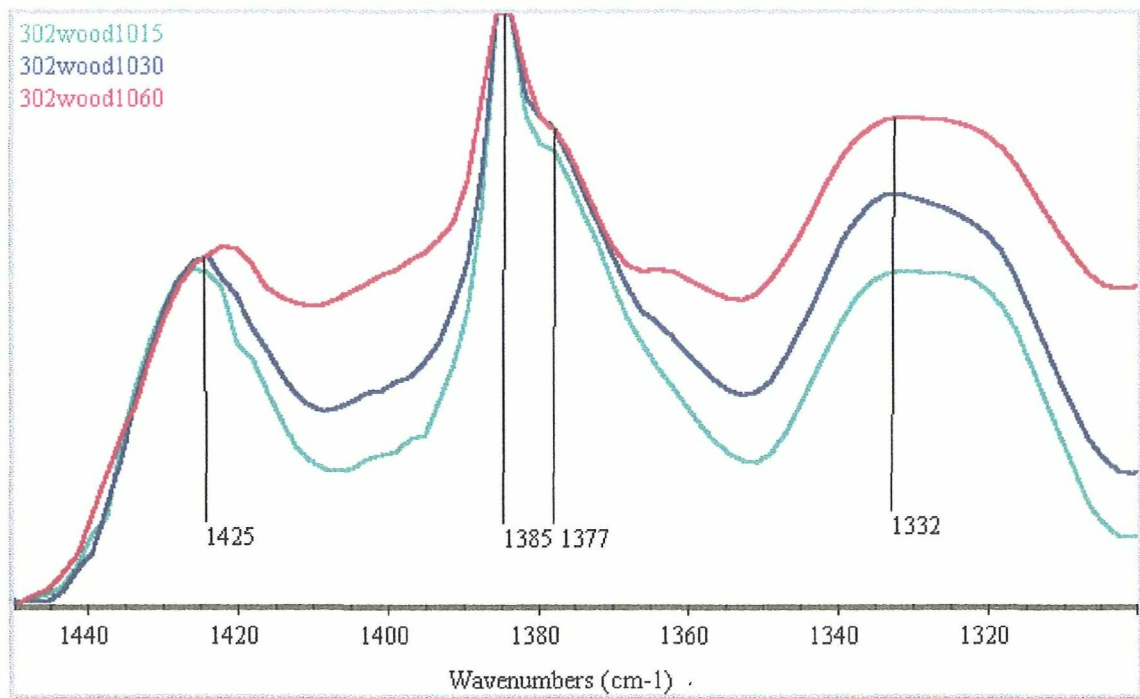
Es una banda amb una clara tendència a decreïxer. Al ésser una banda característica de la lignina, dona una idea molt clara de la degradació que pateix el component lignina al veure's sotmès a l'exposició a la intempèrie. Els components de la lignocel·lulosa assignats a aquesta banda que més es veuen modificats són l'anell aromàtic del guayacoil i dels fenols.

- Anàlisi de la banda de  $1425\text{ cm}^{-1}$

Com ja s'ha comentat, és una banda que està relacionada amb el tipus de xarxa de la cel·lulosa i per tant directament també ho està amb la cristal·linitat. Aquesta banda pràcticament es manté constant, i per tant és una banda de les considerades invariants.

- Anàlisi de la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$

Aquesta banda tal com s'observa en les figures 4.75 i 4.76 evoluciona de forma molt diferent en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques que presenta el compòsit.



**Figura 4.75.- Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolí i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 10%.**

Els dos paràmetres més important que provoquen l'aparició i modificació d'aquesta banda son les pertorbacions de l'entorn i el contingut d'HDPE que presenta el compòsit.

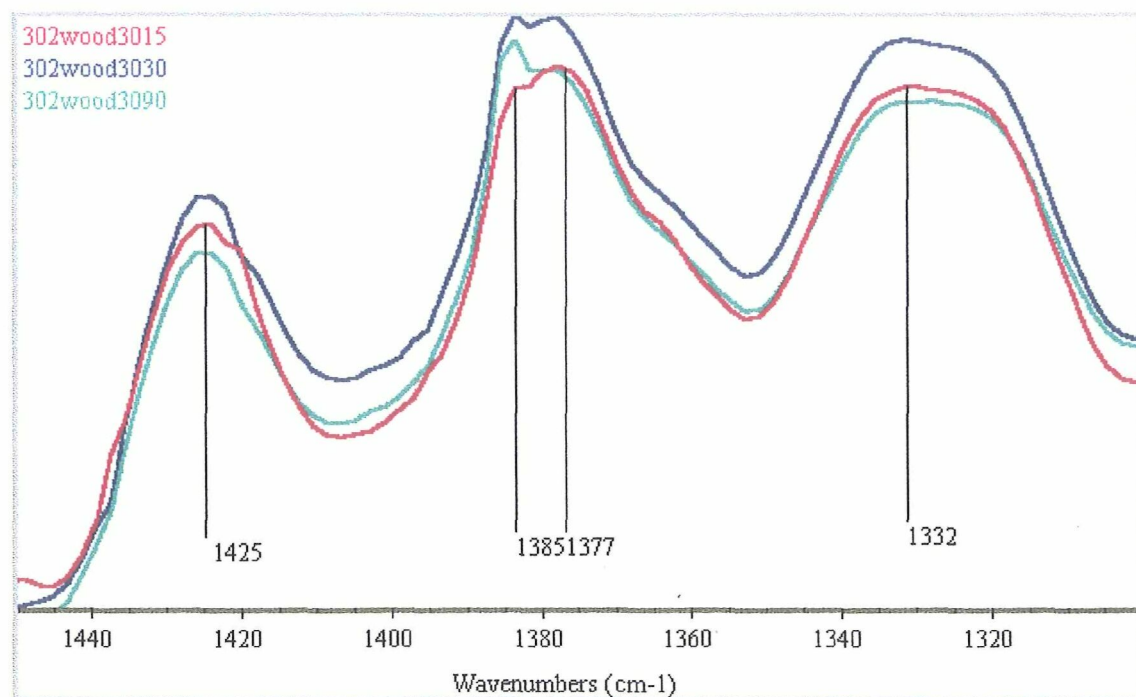


El procés de degradació també efecte l'evolució d'aquesta banda, ara bé de forma molt menys significativa. Aquesta banda, com es recordarà ha estat amplament estudiada en l'apartat 4.1.2.3.

- Anàlisi de la banda de  $1377\text{ cm}^{-1}$

Aquesta esmena, característica tant del reforç fibrós com de la matriu poliolefinica, és difícil de quantificar ja que la contribució del dos components no permet assignar-la exclusivament a cap modificació estructural provocada per un procés de degradació. S'observa que la banda és molt més important en el compòsits on el contingut de reforç és més alt, i en aquest cas segueix una evolució lleugerament creixent, tal com mostra la figura 4.76.

Aquesta tendència pot atribuir-se a la formació del grup metil durant el procés de degradació, tan mateix la formació del metil també té lloc en la ruptura homolítica del HDPE (Colom *et al.*, 1994).



**Figura 3.76.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolè i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.

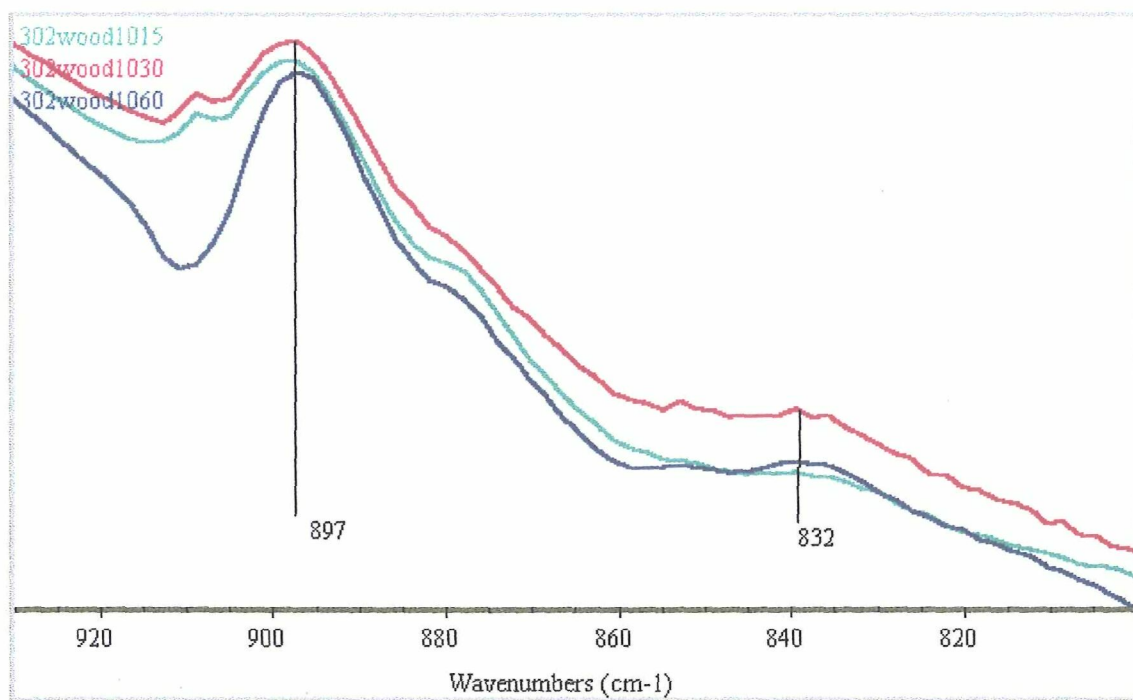


- Anàlisi de la banda de  $1332\text{ cm}^{-1}$

Igual que en el cas dels compòsits que no han estat modificats ni tractats, aquesta banda experimenta una tendència decreixent degut a la formació dels cetosucres i d'aldehids que s'oxiden a àcid carboxílic. Ni la presència del maleat d'etilè ni la variació en el contingut de reforç fibrós provoquen cap canvi significatiu en l'evolució negativa d'aquesta banda.

- Anàlisi de la banda de  $897\text{ cm}^{-1}$

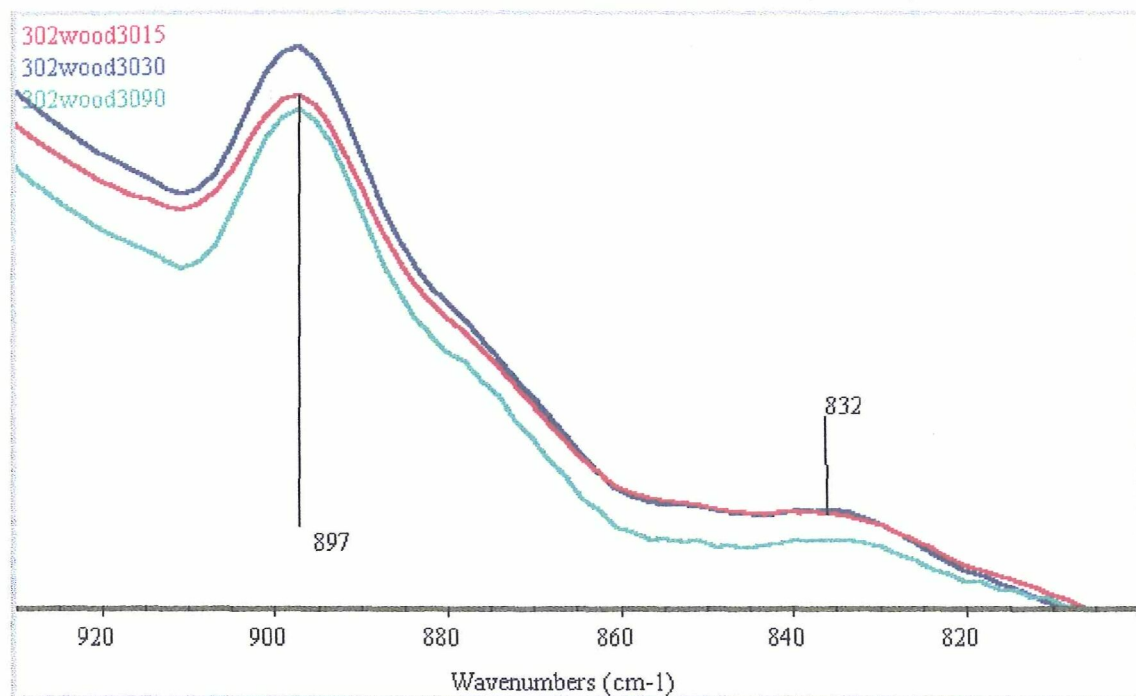
La tendència és idèntica a la que presenten els compòsits sense tractar: és una banda d'evolució positiva, on l'absorbància reduïda augmenta en funció del temps d'exposició a la intempèrie. Aquesta banda és la que caracteritza el grau d'amorfitat de la cel·lulosa i per tant és lògic que augmenti.



**Figura 4.77.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolè i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 10%.

El valor d'absorbància reduïda de les mostres d'epolè també augmenta en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i comparat amb els compòsits sense tractar els valors d'absorbància són lleugerament més baixos. Aquest fet s'explica considerant que el reforç lignocel·lulòsic de les mostres sense tractar està menys ancorat (la unió amb la

matriu és més feble) que en les mostres modificades amb epolè, i per tant l'accessibilitat a la zona amorfa és més fàcil.



**Figura 4.78.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb epolè i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.

- Anàlisi de la banda de  $832\text{ cm}^{-1}$

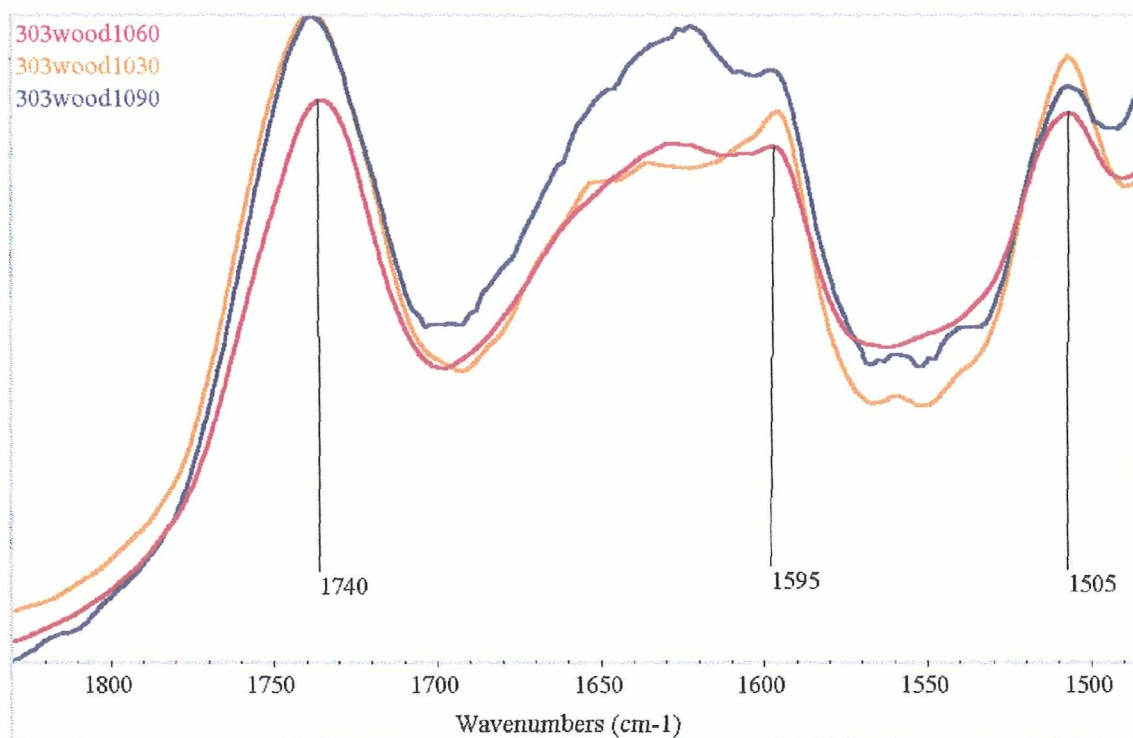
Aquesta banda pràcticament no pot quantificar-se i per tant el seguiment de la seva evolució és pràcticament impossible. A diferència del comentat en les mostres sense tractar aquesta seria una banda invariant i pràcticament inexistent.

#### 4.2.2.1.3.3- Canvis espectrals de les fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà

En les figures 4.79, 4.80, 4.81, 4.82, 4.83 i 4.84 s'observen diferents espectres, dins les corresponents zones espectrals, de les fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà ( $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilà) i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició a la intempèrie (fins a un màxim de 90 dies), per a diferents percentatges de reforç fibrós. Amb aquests espectres es posa de manifest l'evolució de les bandes més significatives que es veuen afectades per la degradació i que es veuen modificades en funció del temps d'exposició.

- Anàlisi de la banda de  $1740\text{ cm}^{-1}$

Banda que evoluciona de forma diferent segons s'analitzi utilitzant com a variable el temps d'exposició o bé el percentatge de reforç fibrós que presenta el compòsit. La quantificació del creixement d'aquesta banda a partir de les absorbàncies reduïdes permet comprovar com aquest creixement, en funció del percentatge de reforç, és del mateix ordre que el del epolè. Ara bé, a diferència del que passa amb l'epolè, el silà presenta grups carbonil que permeten justificar aquests valors creixents.



**Figura 4.79.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 10%.

Per altre banda l'anàlisi pròpiament de degradació mostra com el valor d'absorbància reduïda es manté pràcticament constant en els dos espectres estudiats en funció de l'evolució del temps d'exposició. Això permet corroborar el que ja s'ha comentat en altres apartats sobre el paper protector que l'agent d'acoblament confereix a las fibres lignocel·lulòsiques.

- Anàlisi de la banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$

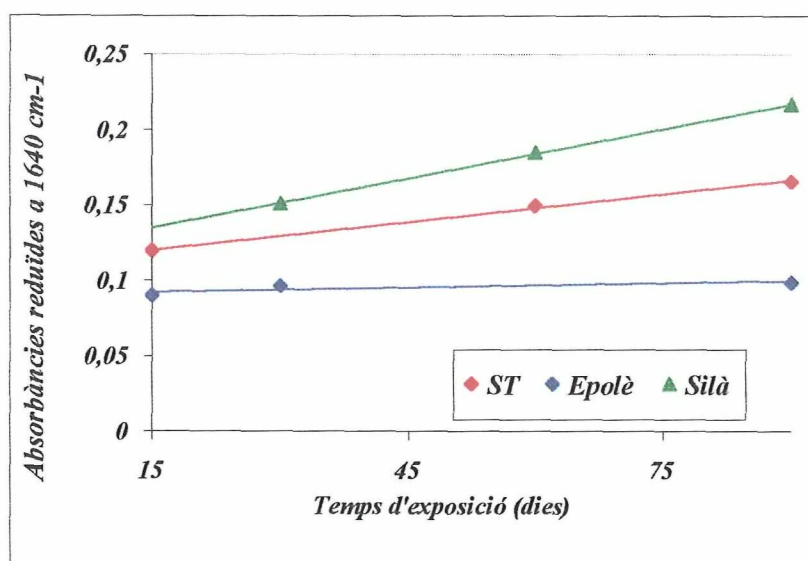
Aquesta banda, característica del grup OH de l'aigua que s'absorbeix, presenta un creixement significatiu en funció del temps d'exposició i un creixement menor en



funció del percentatge de reforç fibrós. El feble creixement en funció del percentatge de reforç fibrós és evident ja que al fer l'estudi utilitzant les absorbàncies reduïdes aquest valor queda compensat.

El creixement significatiu en funció del temps d'exposició és degut a que tot i que el silà protegeix el reforç fibrós de l'entorn, i per tant evita que gran part de l'aigua que hi ha en sigui absorbit per les fibres lignocel·lulòsiques, el propi agent d'acoblament al ésser un producte higroscòpic absorbeix part d'aquesta humitat i aquest fet queda reflectit en un augment important d'aquesta banda en les fibres tractades amb silà.

L'estudi comparatiu d'aquesta banda en funció del temps d'exposició per a cada tipus de compost s'observa en la figura 4.80, on es posa de manifest de forma gràfica tot el que s'ha comentat en cada un dels diferents apartats.

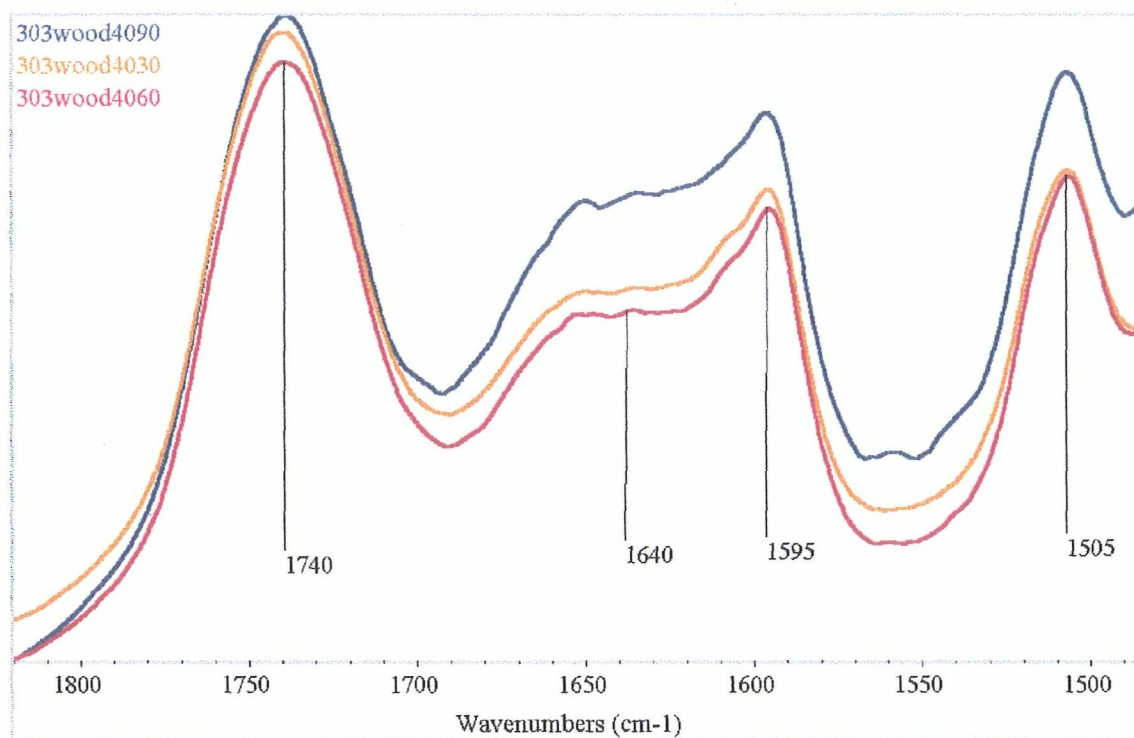


**Figura 4.80.-** Evolució de les absorbàncies reduïdes de  $1640\text{ cm}^{-1}$  per cada un dels diferents composts en funció del temps d'exposició per a un mateix percentatge de fibres lignocel·lulòsiques.

- Anàlisi de la banda de  $1595\text{ cm}^{-1}$

Amb percentatges baixos de fibra lignocel·lulòsica (10%), aquesta banda generada per nuclis guayacoil de la lignina degut a vibracions esquelètics de l'anell aromàtic, queda pràcticament amagada per la important banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Ara bé per a percentatges

més alts, la banda queda més definida i pot observar-se com presenta un lleuger creixement.



**Figura 4.81.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 40%.

- Anàlisi de la banda de  $1505\text{ cm}^{-1}$

Es una banda característica de la lignina que al igual com passa en el cas dels compòsits tractats amb epolè, presenta una clara tendència a decreixer. Ara bé aquesta no es tant marcada com la pròpia de l'epolè o la dels compòsits sense tractar.

- Anàlisi de la banda de  $1425\text{ cm}^{-1}$

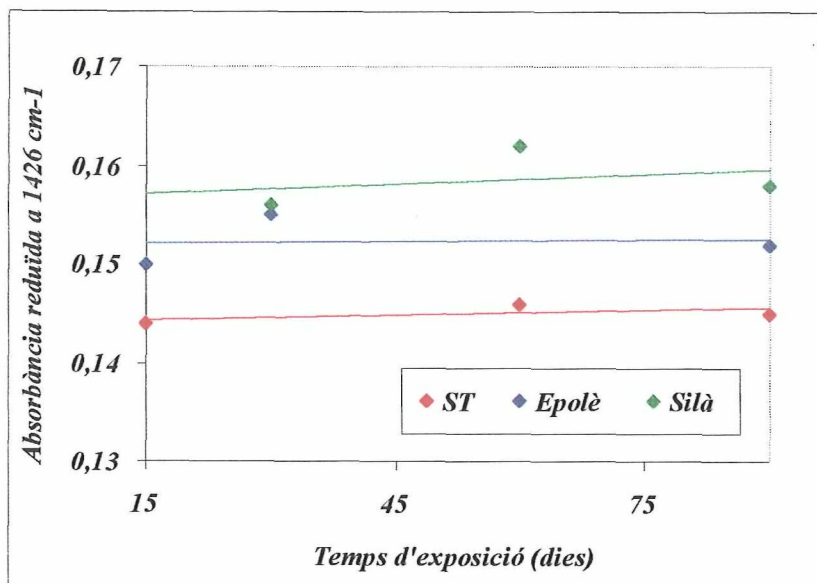
Com ja s'ha comentat en els altres compòsits aquesta banda associada a la deformació del  $\text{CH}_2$  per tisora està relacionada amb el tipus de xarxa de la cel·lulosa i amb la seva cristal·linitat.

És una banda que es manté pràcticament constant, ja que la presència de silà impossibilita, fins a cert punt, que el procés de degradació generi canvis massa significatius en la xarxa cristal·lina de la cel·lulosa provocats per trencament de cadena, formació de ramificacions o qualsevol altre canvi conformacional que pugui generar-se.

La figura 4.82 mostra el valor constant de l'absorbància reduïda en funció del temps d'exposició d'aquesta banda, independentment del tipus de tractament. Tanmateix també ens permet corroborar el caràcter protector que presenta el silà en les fibres lignocel·lulòsiques, ja que és el compòsit amb absorbància reduïda més alta.

- Anàlisi de la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$

Aquesta banda, tal com es mostra en les figures 4.83 i 4.84, evoluciona de forma diferent en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques que presenta el compòsit. Per continguts baixos de reforç fibrós (figura 4.83) s'observa que la banda és molt estreta i punxeguda on pràcticament el temps d'exposició a la intempèrie no provoca cap modificació important. Per el contrari, amb percentatges de reforç fibrós més alts (figura 4.84) les bandes son més amples i la variació en funció del període d'exposició sí que és significativa.

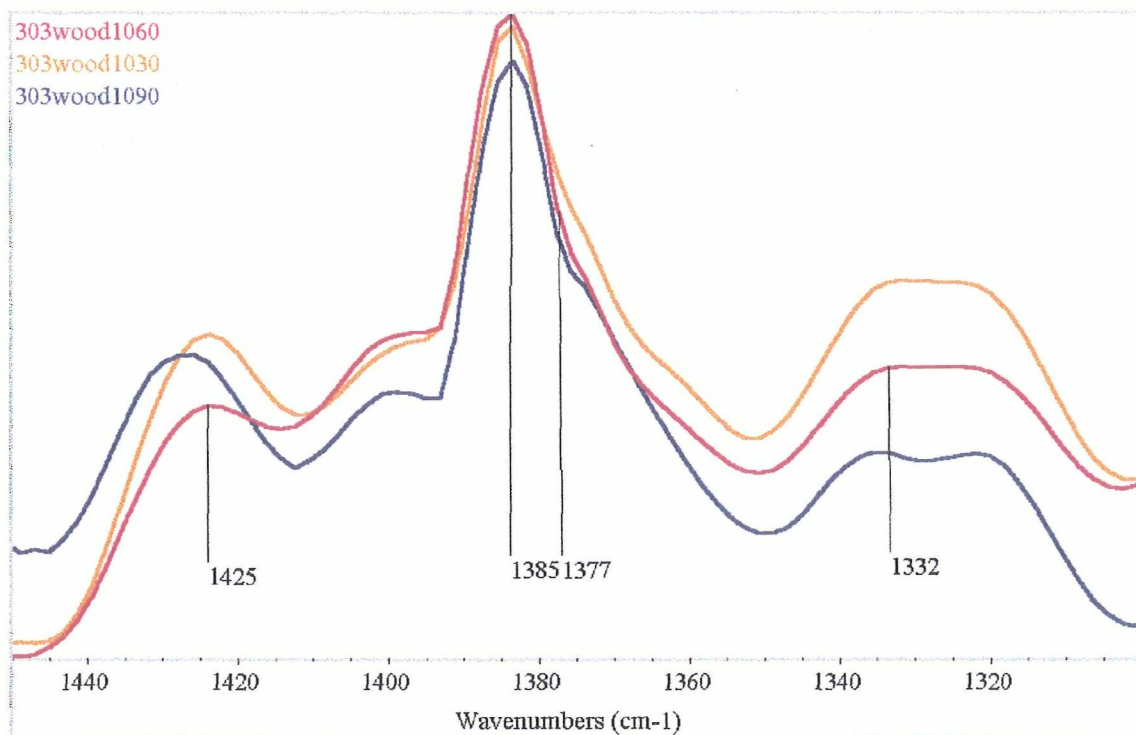


**Figura 4.82.-** Evolució de les absorbàncies reduïdes a  $1426\text{ cm}^{-1}$  de cada un dels diferents compòsits en funció del temps d'exposició per a un mateix percentatge de fibres lignocel·lulòsiques.

Tot i que el procés de degradació no comporti canvis significatius en l'evolució d'aquest pic, estudis precedents demostren que en substrats cel·lulòsics sotmesos a diferents tipus de degradació apareix aquesta banda (Buj, 1988; Pascuet, 1988).



Com s'ha comentat prèviament l'agent d'acoblament silà modifica l'enllaç glucosídic de la cel·lulosa i provoca un efecte distorsionador amb canvis conformacionals. Aquest fet comporta que la presència del silà permeti una evolució diferent d'aquesta banda en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques que presenta el compòsit.



**Figura 4.83.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 10%.

- Anàlisi de la banda de  $1377\text{ cm}^{-1}$

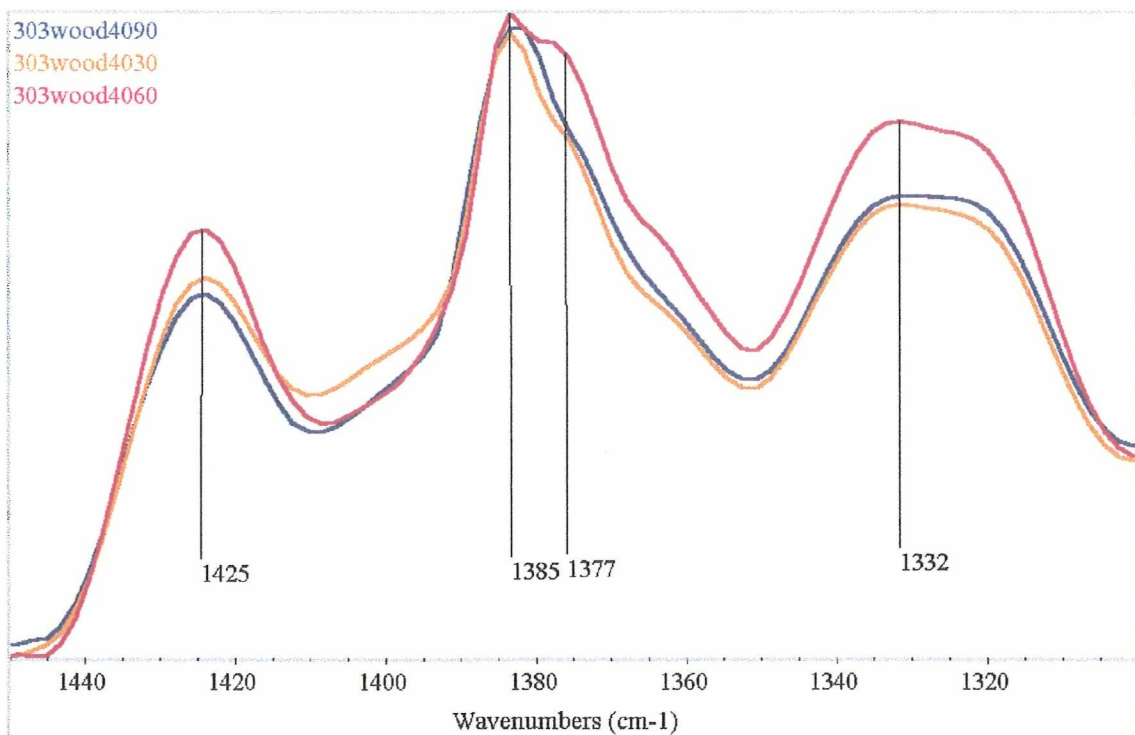
L'esquena que s'observa en la figura 4.83, característica tant del reforç fibrós com de la matriu poliolefínica, és difícil de quantificar ja que la contribució del dos components no permet assignar-la exclusivament a cap modificació estructural provocada per un procés de degradació específic de un dels dos components. S'observa que la banda és molt més important en el compòsit on el contingut de reforç és més alt. A diferència del que s'ha vist en els altres tractaments l'evolució quan els compòsits han estat tractats amb silà, és totalment aleatòria, ja que el valor més alt el trobem a 60 dies d'exposició i no a 90 dies.

Aquest fet pot atribuir-se a la presència del silà en la superfície del reforç lignocel·lulòsic, el qual per una banda incrementa el contingut de grups metil (en la seva

estructura la presència de metils és important), i per l'altre n'evita la formació per ruptura homolítica/heterolítica de cadenes.

- Anàlisi de la banda de  $1332\text{ cm}^{-1}$

Igual que en el cas dels compòsits que no han estat tractats ni els que han estat modificats amb epolè, aquesta banda experimenta una evolució decreixent degut a la formació dels cetosucres i d'aldehids que s'oxiden a àcid carboxílic. Al fer l'estudi comparatiu amb els valors obtinguts de les absorbàncies reduïdes dels altres tipus de compòsits, s'observa com ni la presència de silà ni la variació en el contingut de reforç fibrós provoquen cap canvi significatiu en l'evolució d'aquesta banda.



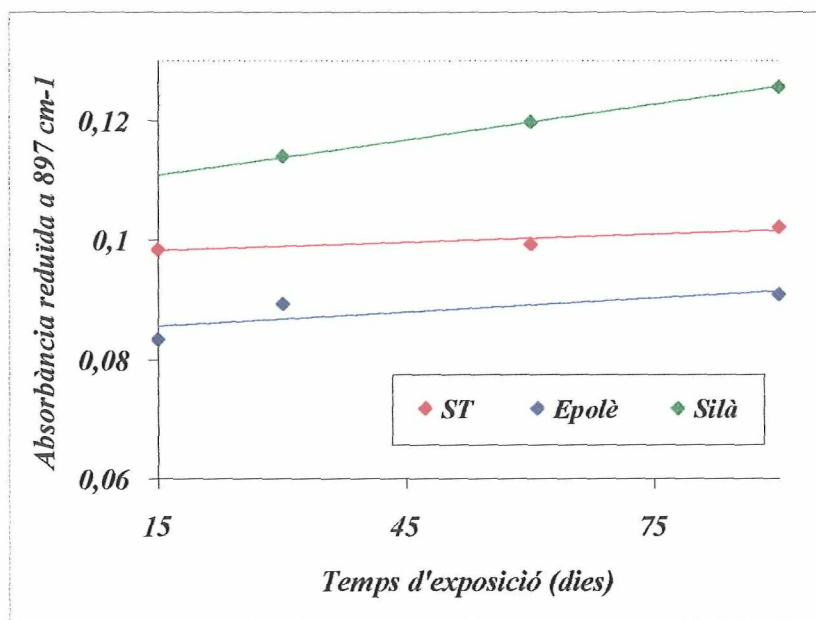
**Figura 4.84.- Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 30%.**

- Anàlisi de la banda de  $897\text{ cm}^{-1}$

L'evolució d'aquesta banda, característica del grau d'amorfitat de la cel·lulosa, és semblant a la que presenten els compòsits sense tractar i els compòsits modificats amb epolè: és una banda amb una lleugera evolució positiva. Les absorbàncies reduïdes

augmenten, en funció del temps d'exposició a la intempèrie, independentment del contingut de fibres lignocel·lulòsiques.

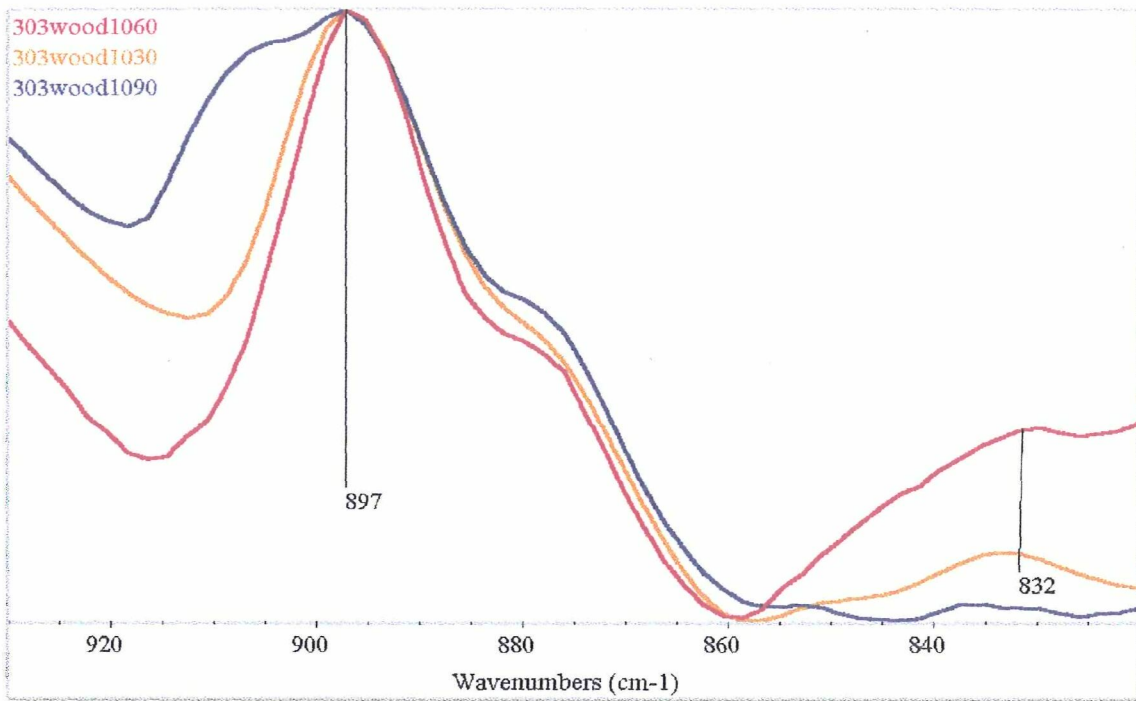
Els resultats obtinguts s'atribueixen al caràcter protector que l'agent d'acoblament silà confereix al reforç lignocel·lulòsic, ja que el percentatge de reforç pràcticament no influeix i l'increment del grau d'amorfitat d'aquests materials és inferior al dels altres compòsits. Aquest efecte protector és el que evita que l'exposició a la intempèrie provoqui modificacions de consideració en l'estructura de la cel·lulosa.



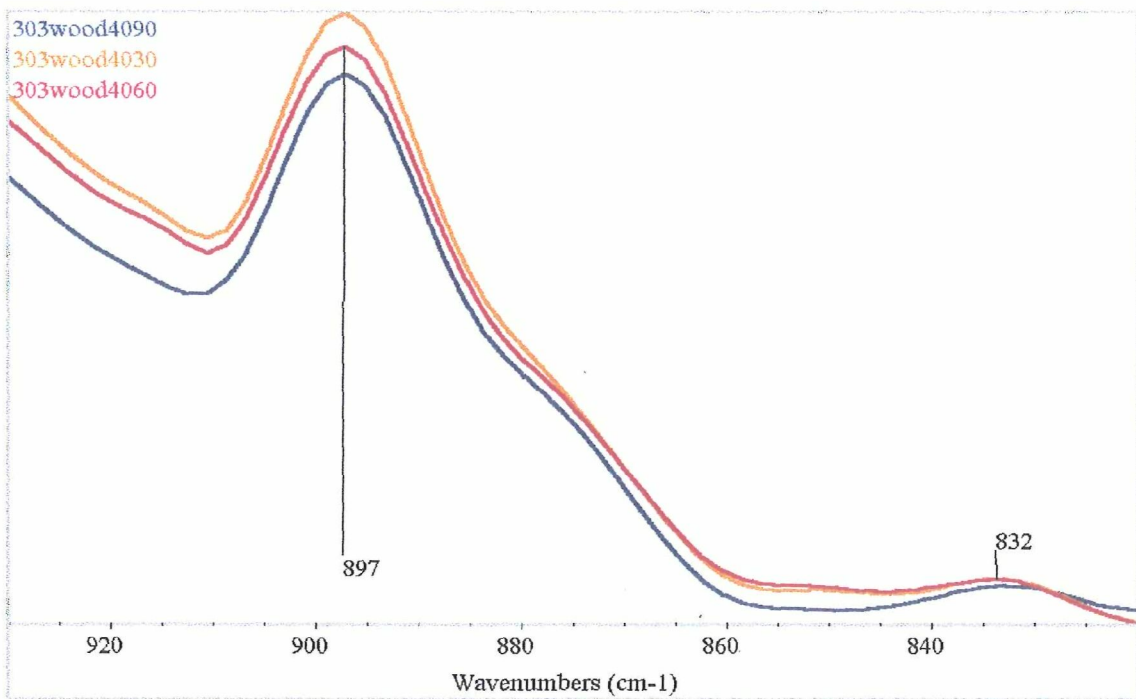
**Figura 4.85.-** Evolució de les absorbàncies reduïdes a  $897\text{ cm}^{-1}$  de cada un dels diferents compòsits en funció del temps d'exposició per a un mateix percentatge de fibres lignocel·lulòsiques.

Tal com es mostra en la figura 4.85 l'evolució dels valors d'absorbància reduïda d'aquesta banda no difereixen massa dels obtinguts en els altres casos, fet que pot resultar sorprenent ja que tal com s'ha posat de manifest en l'anàlisi de la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$ , l'increment del grau d'amorfitat, degut als canvis conformacionals provocats pel moviment del pont glucosídic, tindria que ser més accentuat en els compòsits tractats amb silà. Cal esperar que l'estudi de l'evolució de la cristal·linitat de la cel·lulosa posi de manifest aquest fet.





**Figura 4.86.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 10%.



**Figura 4.87.-** Espectres corresponents a fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà i degradades durant diferents períodes de temps d'exposició, amb un contingut de reforç fibrós del 40%.

#### 4.2.2.1.3.4.- Aspectes més rellevants de l'estudi de les bandes espectrals

La banda de  $1740\text{ cm}^{-1}$  característica de productes de degradació com són les lactoses i els cetosucres presenta un significatiu creixement. Aquests productes s'han generat per l'escissió i oxidació d'anells d'anhidroglucosa.

Segons s'ha vist en l'estudi específic de cada compòsit, l'evolució creixent és més important en compòsits on l'absorció d'aigua és elevada (compòsits sense tractar i modificats amb maleat d'etil), ja que la presència d'aigua catalitza el procés de degradació termooxidativa de la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa. Pel contrari el creixement dels valors de les absorbàncies reduïdes no és tant important en compòsits tractats amb silà degut a l'efecte protector que el silà confereix a la fibra.

Tal com s'observa en la gràfica de la figura 4.80, la banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$  característica de l'absorció d'aigua, presenta evolucions diferents en funció del tipus de compost estudiat.

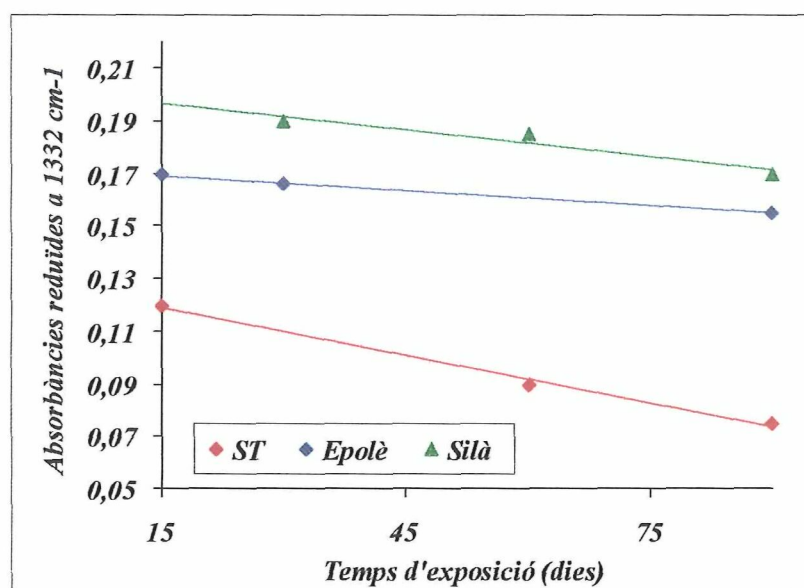
Els compòsits tractats amb silà, tot i el caràcter protector que l'agent d'acoblament manifesta envers el reforç, presenta valors d'absorbància reduïda més alts i amb un creixement més significatiu. Això es degut a que el propi agent d'acoblament absorbeix una quantitat d'aigua important degut al seu caràcter hidròfil.

Per el contrari els compòsits modificats amb epolè i els que no han estat tractats, també presenten evolucions creixents en funció del temps d'exposició a la intempèrie però molt més esmorteïdes (principalment l'epolè). Fet que ve condicionat pel component maleat d'etil (anhidre) que necessita absorbir aigua per generar els grups carboxílics.

La banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$ , assignada als canvis de conformació de l'anell glucosídic de la cel·lulosa i que ha estat comentada en l'apartat 4.1.2.8, presenta una evolució aleatòria i en alguns compòsits ambigua, amb evolucions creixents/decreixents sense seguir cap tendència clarament definida. Això no vol dir que els resultats són erronis, sinó que al ser una banda que esdevé degut a fenòmens de tipus degradatiu i també és provocada per la presència d'elements pertorbadors, manifesti els dos efectes simultanis provocant aquests resultats.

Tanmateix els compòsits tractats amb silà, degut a la formació d'enllaços covalents entre components, presenten una evolució molt més definida. Per continguts baixos de reforç, l'exposició a la intempèrie no provoca canvis massa significatius tot i que aquesta és manifesta mitjançant un pic de perfil estret. Per continguts de reforç lignocel·lulòsic més alts la tendència la banda en funció del temps d'exposició segueix una evolució lleugerament creixent, remarcant, tal com s'ha vist en altres treballs referenciats, com fenòmens de degradació provoquen canvis conformationals de la cadena macromolecular de la cel·lulosa.

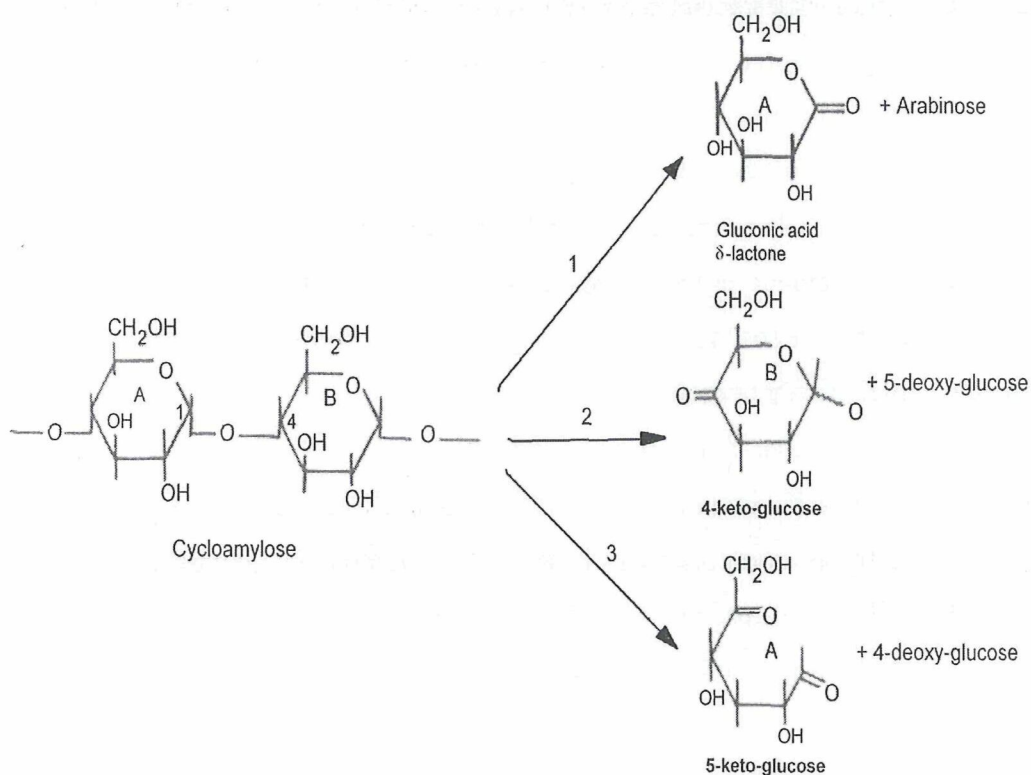
L'evolució negativa de la banda de  $1330\text{ cm}^{-1}$ , assignada a la vibració de flexió del OH, que esdevé en tots els compòsits estudiats, indica pèrdua de OH de la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa degut al procés de fotodegradació que té lloc amb formació de cetosucres i aldehyds. Aquesta banda corrobora perfectament la de  $1740\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.88.-** Evolució de les absorbàncies reduïdes a  $1330\text{ cm}^{-1}$  de cada un dels diferents compòsits en funció del temps d'exposició per a un mateix percentatge de fibres lignocel·lulòsiques.

Tanmateix la presència d'altres grups OH que no són propis de la cel·lulosa o l'hemicel·lulosa no es veuen afectats per la formació d'aquests productes de degradació. Tal com es mostra en la gràfica de la figura 4.86 els valors d'absorbància reduïda de compòsits tractats amb silà són més alts degut a que els OH característics del silà no es veuen implicats.





**Figura 4.87.-** Possibles productes de degradació de la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa 1) formació del radical en C<sub>1</sub>, 2) formació del radical en C<sub>4</sub> i C<sub>3</sub>, 3) formació del radical en C<sub>5</sub>.

La banda de  $832\text{ cm}^{-1}$ , de baixa intensitat en tots els compòsits estudiats, però d'evolució negativa, és característica de la degradació de la lignina i esdevé degut a la substitució dels anells aromàtics de l'alcohol sinapil de la lignina degut a la formació de cromòfors.

#### 4.2.2.2.- Canvis de cristal·linitat en el reforç lignocel·lulòsic induïts per l'envelliment

L'estudi de la cristal·linitat de la cel·lulosa, com a principal component de les fibres lignocel·lulòsiques, s'ha fet a partir de "l'índex de cristal·linitat" proposat per O'Connor *et al.*, (1958) on és relaciona les absorptions de  $1429\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$  amb la de  $897\text{ cm}^{-1}$ .

La banda de  $1425\text{ cm}^{-1}$  està relacionada amb la zona cristal·lina de la cel·lulosa I i la banda de  $897\text{ cm}^{-1}$  amb la zona amorfa de la mateixa cel·lulosa.

L'evolució de l'índex de cristal·linitat per a cada tipus de compòsit en funció del temps d'exposició a la intempèrie es mostra graficat en les figures 4.90, 4.91 i 4.92.

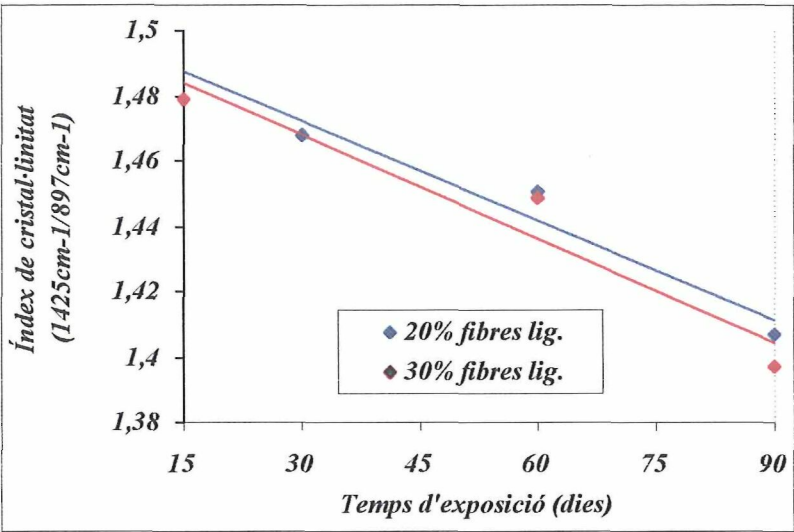


Figura 4.90.- Pèrdua de cristal·linitat de la cel·lulosa que forma part de les fibres lignocel·lulòsiques sense tractar.

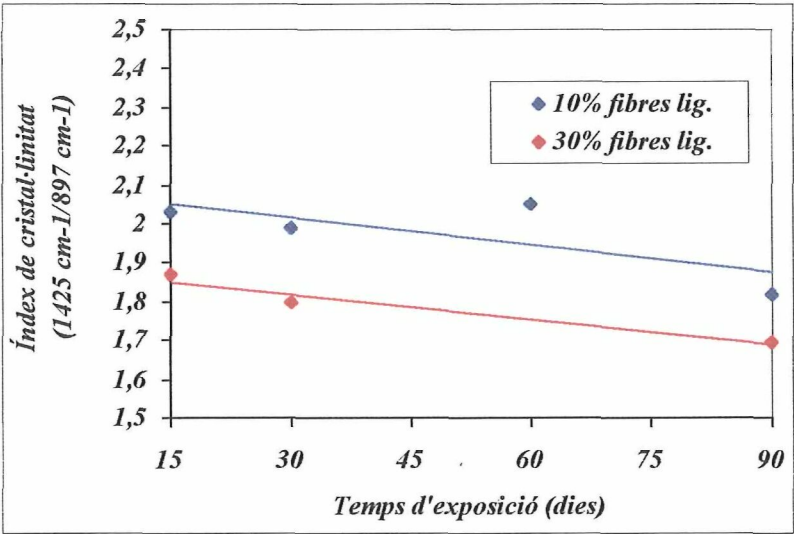
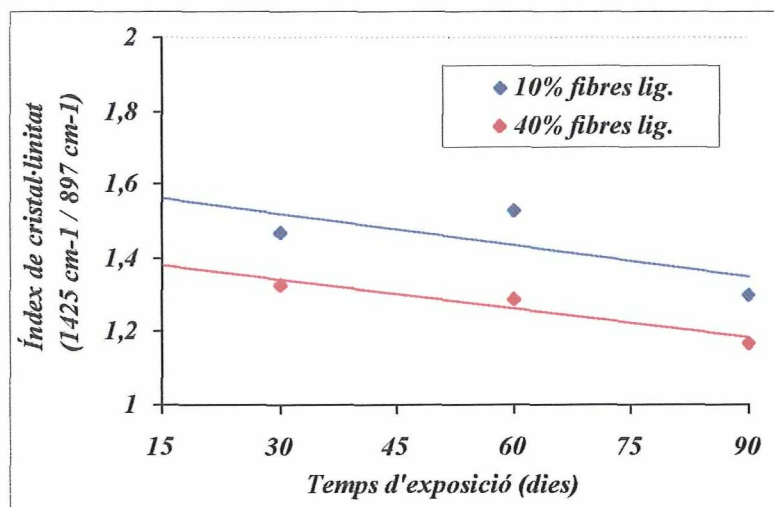


Figura 4.91.- Pèrdua de cristal·linitat de la cel·lulosa que forma part de les fibres lignocel·lulòsiques modificades amb epolè.



**Figura 4.92.-** Pèrdua de cristal·linitat de la cel·lulosa que forma part de les fibres lignocel·lulòsiques tractades amb silà.

Tal com s'observa en les gràfiques representades hi ha una tendència decreixent en l'evolució de l'índex de cristal·linitat de la cel·lulosa de tots els compòsits estudiats.

Estudis precedents (Buj, 1998) defineixen un índex de cristal·linitat màxim per la cel·lulosa del *Populus tremula* (fusta d'on provenen les fibres lignocel·lulòsiques) sense degradar de 1.81.

A partir d'aquest valor i dels diferents índex de cristal·linitat que s'ha obtingut per les mostres sense tractar es fa una valoració percentual de la pèrdua de cristal·linitat segons es mostra en la taula 4.12, en funció del temps d'exposició a la intempèrie per a cada un dels percentatges de reforç que presenta el compòsit.

L'efecte percentual comparatiu que els diferents tractaments produeixen en l'evolució decreixen d'aquest índex no es pot fer, ja que l'absorbància de la banda característica de  $1425\text{ cm}^{-1}$  (deformació del  $\text{CH}_2$ ) es veu influenciada per els diferents agents utilitzats en el tractament (maleat d'etil i metacriloixipropilmetoxisilà). Això no vol dir que els valors obtinguts per un mateix tractament de compòsit no puguin comparar-se entre ells.



Per tant es poden destacar com aspectes més rellevants els següents:

- El percentatge de reforç fibrós no influeix en l'evolució decreixent de la pèrdua d'índex de cristal·linitat. Fet que queda perfectament constatat en les mostres de compost sense tractar, on la pèrdua d'índex de cristal·linitat percentual és manté constant per a cada temps d'exposició, així com en el paral·lelisme existent en les pendents de les rectes que es mostren en les figures 4.88, 4.89 i 4.90 amb independència del tipus de compòsit.
- La pèrdua d'índex de cristal·linitat és molt més significativa en les mostres sense tractar (5.5%) que no en les mostres tractades amb silà (3.2%) o modificades amb epolè (4.6%). On Aquests percentatges que es mostren han estat calculats aplicant el quocient  $[(I.C._{(15)} - I.C._{(40)}) / I.C._{(40)}]$ .

Aquest segon punt és del tot conseqüent amb els diferents valors obtinguts en els altres apartats d'aquesta tesi, ja que en tot moment s'ha comentat que la influència del diferents tractaments és important en la protecció de la fibra lignocel·lulòsica envers el seu entorn.

*Taula 4.12 .- Pèrdua d'índex de cristal·linitat de la cel·lulosa en les mostres sense tractar en funció del temps d'exposició.*

Temps d'exposició	Pèrdua d'índex de cristal·linitat (%)	
	20% reforç lignocel·lulòsic	40% reforç lignocel·lulòsic
15	-	81.2
30	81.1	-
60	80.2	80.0
90	77.8	77.2

### 4.2.2.3.- Canvis microestructurals en la matriu poliolefínica

#### 4.2.2.3.1.- Assignació i descripció de les bandes involucrades en la degradació de la matriu poliolefínica

Les diferents bandes que s'han utilitzat per fer el seguiment de la degradació de la matriu poliolefínica es descriuen amb detall per poder interpretar millor la seva evolució. S'han estudiat les bandes pròpies de l'empremta dactilar, ubicades dins l'espectre d'infraroig entre 1800 i 400  $\text{cm}^{-1}$ , ja que com s'ha comentat anteriorment aquesta zona és la que permet definir millor les bandes característiques de qualsevol espècie química utilitzant com a suport de KBr.

*Taula 4.13.- Es mostren les bandes característiques i més significatives utilitzades en el seguiment de l'evolució de la degradació de la matriu poliolefínica.*

BANDA	DESCRIPCIÓ
1740 $\text{cm}^{-1}$	Banda assignada a les vibracions de tensió del C=O del grup R-CO-OR' on R i R' són alifàtics (Pagès <i>et al.</i> , 1996).
1716 $\text{cm}^{-1}$	Banda assignada a vibracions de tensió del C=O del grup R-CO-R' (Luongo, 1960; Rugg <i>et al.</i> , 1954; Avram i Matescu, 1972).
1678 $\text{cm}^{-1}$	Banda assignada al doble enllaç central de la cadena hidrocarbonada, del grup ( <i>trans</i> ) R'CH=CHR, on R i R' són cadenes alquíliques.
1642 $\text{cm}^{-1}$	Banda assignada a les vibracions de tensió del C=C del grup R-CH=CH <sub>2</sub> .
1410 $\text{cm}^{-1}$	Banda que s'assigna a vibracions de torsió del -CH <sub>2</sub> - del grup R-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -R (Pagès <i>et al.</i> , 1996).
1378 $\text{cm}^{-1}$	Banda deguda a la deformació simètrica del -CH <sub>3</sub> (R-CH <sub>3</sub> ) (Pagès <i>et al.</i> , 1996).

1368 cm <sup>-1</sup>	Banda que s'assigna a la vibració per aleteig del -CH <sub>2</sub> - de la cadena hidrocarbonada que forma part de l'estructura amorfa del polietilè d'alta densitat. (Bower i Maddams, 1989; Luongo, 1960)
1353 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a la vibració per aleteig del -CH <sub>2</sub> - de la cadena hidrocarbonada que forma part de l'estructura amorfa del polietilè d'alta densitat. (Luongo, 1960)
1308 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a la vibració per aleteig del -CH <sub>2</sub> - de la cadena hidrocarbonada que forma part de l'estructura amorfa del polietilè d'alta densitat. (Luongo, 1960).
1180 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a les vibracions de flexió del C-C-H del grup -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pagès <i>et al.</i> , 1996).
1131 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a vibracions de tensió del grup C-O (Luongo, 1960).
1070 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a vibracions de tensió del grup C-O (Luongo, 1960).
991 cm <sup>-1</sup>	Banda deguda a la vibració de flexió del =C-H fora del pla del grup vinil terminal RCH=CH <sub>2</sub> . (Tabb <i>et al.</i> , 1975; Chapiro, 1962; Rugg <i>et al.</i> , 1954).
971 cm <sup>-1</sup>	Banda deguda a la vibració de flexió del =C-CH fora del pla del grup vinil RCH=CHR', quan tant R com R' son grups alquílics (Pagès <i>et al.</i> , 1996).
909 cm <sup>-1</sup>	Banda deguda a la vibració de flexió del =C-H fora del pla del grup vinil terminal RC=CH <sub>2</sub> , és la banda més significativa de l'espectre d'una molècula insaturada que presenta aquest grup (Tabb <i>et al.</i> , 1975).
900 cm <sup>-1</sup>	Banda assignada a la vibració per balanceig del C-H del grup RR'C=CH <sub>2</sub> (Pagès <i>et al.</i> , 1996).